ZEITSCHRIFT FÜR ANALYTISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON REMIGIUS FRESENIUS

HERAUSGEGEBEN VON

R. FRESENIUS

125. BAND

SIEBENTES UND ACHTES HEFT

MIT 13 ABBILDUNGEN IM TEXT

Mikrochemisches Institut
Techn. Hochschule
München

MÜNCHEN
VERLAG VON J. F. BERGMANN
1943

Z. anal. Chem.

Die „Zeitschrift für analytische Chemie“

bringt als „Originalabhandlungen“ selbständige Untersuchungen aus allen Gebieten der analytischen Chemie. Arbeiten, die an anderer Stelle in deutscher Sprache veröffentlicht werden, können nicht zum Abdruck gelangen.

Der „Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie“ enthält, meist in Form von Sammelberichten, kritische Referate über die auf den einzelnen Gebieten an anderer Stelle veröffentlichten Arbeiten über analytische Chemie.

Originalarbeiten und alle sie betreffenden Zuschriften sind zu richten an die

Zeitschrift für analytische Chemie, Wiesbaden, Kapellenstraße 11/15.

Für Originalarbeiten wird ein Unkostenersatz von RM 32.— je Druckbogen, jedoch nicht mehr als 1½ Druckbogen für einen Beitrag vergütet. Außerdem werden 25 Sonderabdrücke ohne Berechnung geliefert. Weitere 75 Exemplare werden, falls bei Rücksendung der 1. Korrektur bestellt, gegen eine angemessene Entschädigung geliefert. Darüber hinaus gewünschte Exemplare müssen zum Bogennettopreise berechnet werden.

Auf möglichst rasche Veröffentlichung der eingelaufenen Arbeiten wird besonderer Wert gelegt; die Zeitschrift wird daher in zwanglos erscheinenden Heften ausgegeben, deren 12 einen Band bilden. Jährlich erscheinen 3—4 Bände zum Preise von je RM 24.—, das Einzelheft kostet RM 2.40.

Anfragen, die sich auf den Bezug der Zeitschrift oder einzelner Nummern, auf Anfragen und Zahlungen beziehen, sind zu richten an den

Verlag der Zeitschrift für analytische Chemie, Berlin W 9, Linkstr. 22/24.

Band 125 **Inhaltsverzeichnis** Heft 7 u. 8

Originalabhandlungen

Seite

Eegriwe, E., Reaktionen und Reagenzien zum Nachweis organischer Verbindungen V 241

Martens, P., Die 2%ige, mit Calciumcitrat gesättigte Citronensäurelösung und ihre lösende Wirkung auf die Phosphatdüngemittel 245

Murgulescu, I. G. und **Latiu, E.,** Die konduktometrische Bestimmung der Jodate mit starken Säuren (mit 1 Abbildung) 256

Murgulescu, I. G. und **Alexa, V.,** o-Chlorbenzoesäure als Urtitersubstanz für die Acidimetrie 260

Murgulescu, I. G. und **Latiu, E.,** o-Chlorbenzoesäure als Urtitersubstanz in der Jodometrie 267

Ripan, Raluca und **Popper, E.,** Konduktometrische Bestimmung des Thallium I-Ions mit Alkalipseudohalogeniden (mit 5 Abbildungen) 269

Trepka-Bloch, E., Ein neues Reagens zum Nachweis von Vanadium, besonders in Stahl 276

Christow, St., Photometrische Bariumbestimmung (mit 2 Abbildungen) 278

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, Apparate und Reagenzien.

Literatur (G. Wagner. H. Ulich. W. Hurka) 287

Capillarviscosimeter (P. E. Raaschou) [mit 1 Abbildung] . . . 288

Überlaufviscosimeter (I. Sakurada und N. Saito) [mit 1 Abbildung] 290

II. Chemische Analyse anorganischer Stoffe.

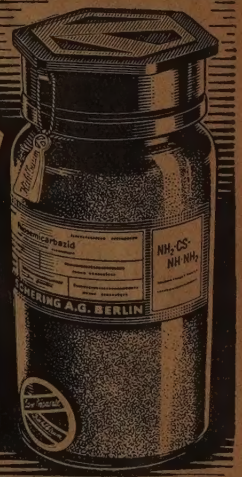
Literatur (R. Fresenius und A. Gehring. O. Fuchs. Marianne Vulpius. Chemiker-Fachausschuß des Metall und Erz e. V. R. Strebinger) 290

Fortsetzung III. Umschlagseite

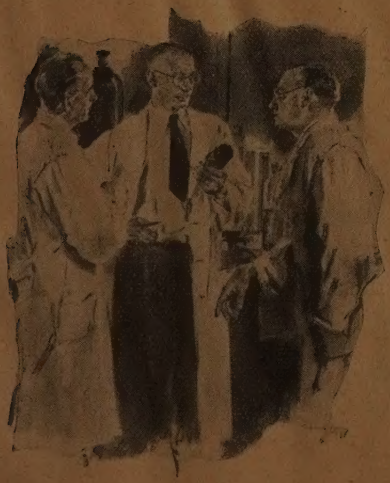
Kahlbaum

LABORATORIUMS-PRÄPARATE

sind von höchster chemischer Reinheit. Sie schaffen die Voraussetzung für rasche, fehlerfreie Arbeit im Laboratorium und sichern zuverlässige Ergebnisse



SCHERING A. G. BERLIN N



Wir sind uns wohl einig:

künftig nur reine und zuverlässige Chemikalien wie die von »MERCK«.

CHEMISCHE FABRIK
E. MERCK
DARMSTADT

Chemisches Laboratorium Fresenius zu Wiesbaden.

Abteilung Unterricht.

Private Fachschule für die Ausbildung von Chemotechnikern und Chemotechnikerinnen.

Der durch Ministerialerlaß vom 19. März 1931 genehmigte Lehrplan der Fachschule sieht ein zweijähriges Studium vor; das Bestehen der unter staatlicher Aufsicht stattfindenden Abschlußprüfung verleiht die Berechtigung zur Berufsbezeichnung „Chemotechniker(in)". Das Sommersemester beginnt am 24. April, das Wintersemester am 15. Oktober.

Ferienkurse für Hochschulstudierende.

Diese Kurse ermöglichen sowohl die Einführung in bestimmte Gebiete der analytischen und präparativen Chemie als auch die Fortführung anderwärts begonnener Arbeiten. Sie finden statt in der Zeit vom 16. März bis 20. April und vom 25. August bis 10. Oktober.

Sonderkurse in analytischer Chemie.

Die Kurse bezwecken, auch denjenigen Interessenten, die sich nicht in einer fest umrissenen chemischen Berufsausbildung befinden, die Möglichkeit zu einer Einführung in die Chemie, insbesondere in die analytische Chemie, im Rahmen der Ausstattung des Laboratoriums zu geben. Der Eintritt kann jederzeit erfolgen, soweit Arbeitsplätze vorhanden sind und das Ausbildungsziel ein derartiges Vorgehen zuläßt. Darüber hinaus finden erfahrene Chemiker Gelegenheit zur Vornahme selbständiger wissenschaftlicher und technischer Untersuchungen. Das Laboratorium hat die Berechtigung zur praktischen Ausbildung von Nahrungsmittelchemikern für die Hauptprüfung.

Ausführliche Drucksachen über alle Unterrichtsmöglichkeiten des Laboratoriums sowie das Vorlesungsverzeichnis werden Interessenten gern unentgeltlich übersandt.

Wiesbaden, im Februar 1943. **Professor Dr. R. Fresenius.**

Chemiker und Chemikerinnen, die durch ihre Leistungen vorwärts kommen wollen, gehen in ein Werk der chemischen Großindustrie. Bewerber aus der Mineralölbranche werden bevorzugt. Ausführliche Angebote mit handschriftlichem Lebenslauf, Zeugnisabschriften usw. erbeten unter **Nr. OS 5693** an Werbegesellschaft H. L. Riese K. G., Berlin W 8, Unter den Linden 43—45.

Zur Zeit ist
Anzeigen-Preisliste
Nr. 3 gültig

Polarographie

Theoretische Grundlagen, praktische Ausführung und Anwendungen der Elektrolyse mit der tropfenden Quecksilberelektrode

Von

Professor Dr. **J. Heyrovský**, Prag

Mit 252 Abbildungen im Text. VII, 514 Seiten. 1941. RM 36.—; Ganzleinen RM 37.80

Inhaltsübersicht:

Theoretischer Teil.

Das Prinzip der Elektrolyse mit der tropfenden Quecksilberelektrode. Mathematische Analyse der Stromspannungskurven. Hauptvorgänge an der tropfenden Quecksilberelektrode. Wasserstoffüberspannung und katalysierte Vorgänge. Polarographische Kriterien der Reversibilität. Maxima an den Stromspannungskurven. Untersuchungen mit nichtwäßrigen Lösungen. Anwendungen auf rein wissenschaftliche Probleme. Tabellen der Depolarisationspotentiale.

Praktischer Teil.

Polarograph und Geräte. Ausführung der Messungen. Allgemeines über Anwendbarkeit der polarographischen Analyse. Mikroanalytische Anordnung. Einzelne Analysenvorschriften. Physiologische und medizinische Eiweißuntersuchungen. Unterscheidungen durch Unterdrücken der Kurvenmaxima. Polarometrische Titrationen. Polarographisches Schrifttum. — Sachverzeichnis.

SPRINGER-VERLAG · WIEN

Analyse

von

Spurenbeimengungen der Luft

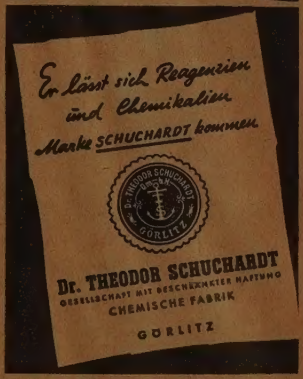
mit der

Pfeiffer'schen

Luftuntersuchungs-apparatur

nach **Dr. H. Cauer**

Arthur Pfeiffer · Wetzlar E 34



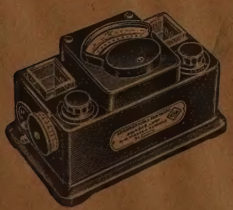
Elektrometrische p_H-Messung

mit kleinen Lösungsmengen

Von Professor Dr. **Franz Fuhrmann**, Vorstand des Institutes für landwirtschaftliche Technologie und Photochemie der Technischen Hochschule Graz
Mit 60 Abbildungen im Text. VI, 133 Seiten. 1941. RM 8.70

SPRINGER-VERLAG · WIEN

Lichtelektrisches Kolorimeter



Völlig objektiv.

Meßwert am Zeigerinstrument sofort ablesbar.

Neues Modell III mit Multiflex-Galvanometer.

Verlangen Sie unsere neue Kolorimeterbroschüre.

DR. B. LANGE

Spezialfabrik
lichtelektrischer Zellen und Apparate.

Berlin-Zehlendorf-W, Hermannstraße 14/18.

Membranfilter
nach Prof. Zsigmondy in jeder Porenweite für

MEMBRANFILTER

Filtration . Elektrofiltration
Dialyse . Elektrodialyse
Osmose . Elektroosmose

Membran-Apparaturen

MEMBRANFILTER-GESELLSCHAFT, GÖTTINGEN

Rosenthal
Laboratoriums-
PORZELLANE

Der fortschrittliche Chemiker verwendet sie mit Vorliebe

Zu haben in allen Fachgeschäften
Preisliste auf Wunsch

ROSENTHAL-PORZELLAN
Aktiengesellschaft · Abt. C. Marktredwitz / Bayr. Ostm.

Kupfer im technischen Eisen

Von
Dr.-Ing. habil.
Heinrich Cornelius
Deutsche Versuchsanstalt für Luftfahrt E. V., Berlin-Adlershof

(Reine und angewandte Metallkunde in Einzeldarstellungen, Band IV)

Mit 165 Abbildungen.
V, 225 Seiten. 1940
RM 27.—; Ganzleinen RM 28.50

SPRINGER-VERLAG · BERLIN

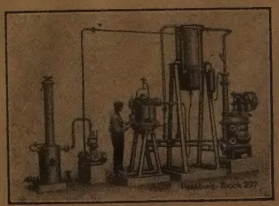
Carl Lang & Grosser G. m. b. H.,
Düren (Rhld.)

Spezialfabrik für Filtrierpapiere

liefern **Filtrierpapiere,**
Rund- und Faltenfilter,
aschenfreie Filter
in ganz hervorragender, gleichbleibender Güte.

Verdampfer · Kolloidmühlen · Extrakteure · Vakuum-Trockner

Emil Pfaudler
und
Berthold Block
PB 80



Gesellschaft m. b. H., Berlin-Dahlem

Mikrochemisches Inst. Nr.
Techn. Hochschule
München

Reaktionen und Reagenzien zum Nachweis organischer Verbindungen V[1]).

Von

Edwin Eegriwe.

[Eingegangen am 5. Dezember 1942.]

Brenzcatechin.

Nachweis mit Metaldehyd.

Zum Nachweis von Brenzcatechin kann die rosa, bei größeren Mengen bis violettstichigrote Färbung, welche mit Metaldehyd in etwa 74%iger Schwefelsäure erzielt wird, dienen.

Phenol färbt sich mit dem Reagens allmählich hellrötlich unter Niederschlagsbildung, Resorcin hellgelb, allmählich grünlich, Orcin gelb, rötlichgelb, Hydrochinon und Oxyhydrochinon gelb, bräunlichgelb, Pyrogallol rötlichgelb, Phloroglucin gelb, Guajakol sofort rot, violettstichigrot, Veratrol fast sofort rot, violettstichigrot, Guajakolcarbonat gibt keine Reaktion, α-Naphthol Gelbfärbung, β-Naphthol färbt sich gelb, gibt grünliche Fluorescenz, 1,3-Dioxynaphthalin gelb, 2,7-Dioxynaphthalin orangerot, violettstichigrot, 1,8-Dioxynaphthalin keine Reaktion, 2,3-Dioxynaphthalin zeigt in wäßriger Lösung keine Reaktion, mit fester Substanz erhält man eine orangerötliche, violettstichigorange bis unrein violettrote Färbung. Protocatechualdehyd, 2-Oxy-3-methoxybenzaldehyd, Vanillin, Veratrumaldehyd, Piperonal geben Gelbfärbung, 2,3,4-Trioxybenzaldehyd färbt sich gelb bis rötlichgelb. Salicylsäure, Protocatechusäure, Gallussäure, Pyrogallolcarbonsäure, Chinasäure, 3,4-Dioxyzimtsäure geben keine Reaktion.

Zum Nachweis verwendet man wenig Metaldehyd unter Vermeidung eines Überschusses, der sonst einen orangegelben Farbton verursacht. Als Säure dient etwa 74%ige Schwefelsäure, hergestellt aus 50 *ccm* Wasser und 100 *ccm* Schwefelsäure (etwa 96%ig).

Zur Ausführung der Reaktion gibt man zu 1 Tropfen der zu prüfenden wäßrigen Lösung wenig vom festen Reagens[2]) und 1 *ccm* Schwefelsäure und schüttelt zur Auflösung des Reagenses einige Male um.

---

[1]) I. Mitteilung: Diese Ztschrft. **89**, 121 (1932); II. Mitteilung: Diese Ztschrft. **95**, 323 (1933); III. Mitteilung: Diese Ztschrft. **100**, 31 (1935); IV. Mitteilung: Diese Ztschrft. **110**, 22 (1937). — [2]) Bezogen von der Firma Dr. Theodor Schuchardt, Görlitz.

Mit 4 γ Brenzcatechin in 1 Tropfen (0,04 *ccm*) Lösung erhält man in etwa 4 Min. noch eine Rosafärbung.

Nachweis mit Phloroglucin.

Gibt man zu einer wäßrigen Brenzcatechinlösung etwas Phloroglucin, schüttelt um und fügt einige Tropfen Natronlauge hinzu, so tritt eine grüne bis blaugrüne, für eine Zeitlang beständig bleibende Färbung auf, welche für die Anwesenheit von Brenzcatechin charakteristisch ist und zu dessen Nachweis verwendet werden kann.

Phenol, Resorcin und Orcin zeigen mit Phloroglucin keine Reaktion. Hydrochinon gibt eine gelbrote bis orangerote Färbung, Oxyhydrochinon eine bräunliche, Pyrogallol eine bräunliche bis braunrote. Guajakol und Veratrol reagieren nicht. Ferner zeigen keine Reaktion: α- und β-Naphthol, 1,8-, 2,3- und 2,7-Dioxynaphthalin, Vanillin, Veratrumaldehyd, Piperonal, Salicylsäure und Chinasäure. Naphthoresorcin färbt sich rötlichgelb, 2,6-Dioxynaphthalin hellorangeviolett, 2-Oxy-3-methoxybenzaldehyd und Guajakoldialdehyd gelb, Protocatechualdehyd gelb, olivgelb, später olivbraun, 2,3,4-Trioxybenzaldehyd vorübergehend olivgrün, dann braun bis rotbraun, Protocatechusäure kurze Zeit gelbgrün, grün, dann rötlichbraun; Gallussäure zeigt die gleiche vorübergehend violettbräunliche bis rötlichbräunliche Färbung wie mit Natronlauge allein, 3,4-Dioxyzimtaldehyd färbt sich kurz vorübergehend schwach grünlichgelb, dann gelb, rotgelb, 3,4-Dioxyphenylalanin kurz vorübergehend grünlichgelb, dann gelb.

Zur Ausführung des Nachweises gibt man zu 1 Tropfen der zu prüfenden wäßrigen Lösung etwas Phloroglucin, spült mit einigen Tropfen Wasser nach, schüttelt um und gibt 4 Tropfen (4 $\times$ 0,05 *ccm*) n-NaOH-Lösung hinzu. Das Flüssigkeitsvolumen nach beendeter Reaktion beträgt etwa 0,5 *ccm*.

Mit 1 γ Brenzcatechin tritt die Grün- bis Blaugrünfärbung in etwa ½ Min. auf und ist im Verlauf von 5 Min. noch sichtbar. Es läßt sich mit dieser Reaktion in 1 Tropfen (0,04 *ccm*) Lösung durch Auftreten einer grünlichen bis blaugrünlichen Färbung, welche in etwa 1½ Min. eintritt, noch 0,5 γ Brenzcatechin nachweisen.

Resorcin.

Gibt man zu einer verdünnten wäßrigen Lösung von Resorcin festes Brenzcatechin und etwas verdünnte Natronlauge, so entsteht zunächst eine vorübergehende blaugrüne Färbung und allmählich setzt an der Oberfläche der Lösung die Bildung einer rosaroten bis violettroten Färbung ein, welche sich mit der Zeit weiter nach unten fortsetzt und an Intensität zunimmt. Das Eintreten der roten Färbung ist für die Anwesenheit von Resorcin charakteristisch.

Orcin gibt vorübergehend olivgrüne, nach einigem Stehen bräunliche Färbung, Pyrogallol wird kurze Zeit olivgrünlich gefärbt, dann olivgelb, beim Stehen bräunlich, Phloroglucin bleibend olivgrün bis blaugrün, Oxyhydrochinon orangerötlich, nach einigem Stehen orangegelblich bis hellbräunlich, Phenol zeigt keine Reaktion, desgleichen: o,o'- und p, p'-Dioxydiphenol, α- und β-Naphthol, α, α'- und β, β'-Dinaphthol, 1,8- und 2,7-Dioxynaphthalin. Naphthoresorcin gibt olivgrünliche Färbung, 4-(n-Hexyl)-resorcin wird vorübergehend blaugrün, gibt an der Oberfläche auch nach 5 Min. noch unveränderten olivgrünen Ring, 2,4-Dioxybenzaldehyd vorübergehende schwache Grünfärbung, wird nach einigem Stehen schwach orangegelblich, 2,3,4-Trioxybenzaldehyd grünlichgelb, olivgelb, 2,4,6-Trioxybenzaldehyd gelb, grün, blaugrün, olivgrün, gibt olivgrünen Ring. Benzoesäure, Salicylsäure, m- und p-Oxybenzoesäure, Protocatechusäure, o-Phthalsäure, 1-Oxy-2-naphthoesäure geben keine Reaktion. Ferner werden folgende Farbveränderungen beobachtet: α-Resorcylsäure wird allmählich grünlich, gibt beim Stehen grünlichgelblichen Ring, β-Resorcylsäure wird vorübergehend olivgrünlich, gibt nach einigem Stehen schwache orangerosa Färbung der oberen Flüssigkeitshälfte, 2,4,6-Trioxybenzoesäure wird olivgrünlich, grün, blaugrün, gibt blaugrünen Ring.

Zur Ausführung der Reaktion gibt man zu 1 Tropfen der zu prüfenden wäßrigen Lösung etwas festes Brenzcatechin, spült mit Wasser nach, schüttelt um und füllt mit Wasser bis zu 2 *ccm* auf. Darauf gibt man 1 Tropfen (0,05 *ccm*) einer 0,33 n-NaOH-Lösung hinzu, schwenkt einmal um, läßt das Reaktionsgemisch ruhig stehen und beobachtet das Eintreten der rosaroten bis violettroten Färbung in der oberen Flüssigkeitshälfte.

Das Auftreten der Violettrosafärbung läßt sich noch mit 1 γ Resorcin in 1 Tropfen (0,04 *ccm*) Lösung im Laufe von 4—5 Min. verfolgen.

Hydrochinon.

Nachweis mit o-Phthalaldehyd.

Zum Nachweis von Hydrochinon kann die Blaufärbung dienen, welche mit o-Phthalaldehyd in konz. Schwefelsäure auftritt. Von anderen Verbindungen geben mit dem Reagens: Phloroglucin, 2,5-Dioxybenzaldehyd, p-Oxybenzoesäure, Protocatechusäure, Pyrogallolcarbonsäure keine Reaktion, Guajakol, Eugenol, m-Oxybenzoesäure, α-Resorcylsäure, Hydrochinoncarbonsäure, o- und m-Kresol, p, p'-Dioxydiphenyl Gelbfärbung, Brenzcatechin färbt sich dunkelbraun, Resorcin gelb, rötlichgelb, Phenol rötlich, gelbrot, braunrot, Orcin gelb, rotgelb, Thymol rot, Menthol orangerötlich, Pinakonhydrat gelblich, Terpinhydrat bräunlichrot, Pyrogallol rotbraun, Oxyhydrochinon rot, violettrot, Resorcindiacetsäure und

Gallussäure intensiv gelb, Salicylsäure gelblich, orangerosa, β-Resorcylsäure grünlichgelblich, α-Naphthol braunrot, β-Naphthol gelbrot, α-Oxy-β-naphthoesäure orangefarben, 3-Oxy-2-naphthoesäure rötlichbräunlich, o-Oxydiphenyl gelb mit grüner Fluorescenz, m-Oxydiphenyl orangerot, bräunlichrot, o,o'-Dioxydiphenyl olivgrünlich, p-Kresol bräunlichgelb, β,β'-Dinaphthol rötlich, bräunlichrot, 1,3-Dioxynaphthalin braungelb, 1,4-Dioxynaphthalin rot, 1,5-Dioxynaphthalin violettrot, 1,8-Dioxynaphthalin goldgelb, 2,6-Dioxynaphthalin bräunlichrot, 2,7-Dioxynaphthalin rotbraun bis violettbraun, Chinhydron violett, Chinon violettbräunlich bis violett.

Zum Nachweis gibt man in ein trockenes Reagensglas 1 Tropfen der zu prüfenden wäßrigen Lösung, etwas o-Phthalaldehyd[1]) und 1½ *ccm* konz. Schwefelsäure (etwa 96%ig). 7 γ Hydrochinon in 1 Tropfen Lösung (0,05 *ccm*) geben auf diese Weise in einigen Minuten noch eine Violettblaufärbung.

Von Verbindungen, welche mit konz. Schwefelsäure unter Abspaltung von Hydrochinon reagieren, zeigt Chinasäure die Blaufärbung erst nach einigem Stehen. Schneller tritt die Blaufärbung mit Arbutin ein.

Nachweis mit Phloroglucin.

Zum Nachweis von Hydrochinon läßt sich die mit Phloroglucin in alkalischer Lösung eintretende, mit wenig Hydrochinon orangerosa, mit mehr gelbrote bis orangerote Färbung verwenden. Phenol, Resorcin, Orcin geben hierbei keine Reaktion, Oxyhydrochinon eine bräunliche Färbung, Pyrogallol eine hellviolettstichigorange bis rötlichbraune, Brenzcatechin grüne bis blaugrüne. 2,5-Dioxybenzaldehyd färbt sich gelb, 1,4-Dioxynaphthalin allmählich orangegelb. Arbutin gibt keine Reaktion. Chinon und Chinhydron zeigen die gleiche Reaktion wie Hydrochinon.

Zur Ausführung des Nachweises gibt man zu 1 Tropfen der zu prüfenden wäßrigen Lösung etwas Phloroglucin, spült mit einigen Tropfen Wasser nach, schüttelt um und gibt 1 Tropfen 0,5 n-NaOH-Lösung hinzu. Mit 10 γ Hydrochinon tritt sofort gelbrote, dann orangerote Färbung auf, mit 1 γ sofort Hellorangerosafärbung. Eine ebensolche Färbung tritt noch mit 0,5 γ Hydrochinon in 1 Tropfen (0,04 *ccm*) Lösung ein. Flüssigkeitsvolumen nach beendeter Reaktion: etwa 1 *ccm*.

Posen, 30. November 1942.

---

[1]) Bezogen von der Firma Dr. Fraenkel und Dr. Landau, Berlin.

Die 2%ige, mit Calciumcitrat gesättigte Citronensäurelösung und ihre lösende Wirkung auf die Phosphatdüngemittel.

Von

P. Martens[1]).

Chemiker am Staatlichen Analytischen Laboratorium zu Gembloux (Belgien).

[Eingegangen am 14. Juli 1942.]

Die Anwendung der 2%igen Citronensäurelösung hat sich zur Bestimmung des landwirtschaftlichen Wertes und des Handelswertes der Phosphatschlacken eingeführt.

Es ist bekannt, daß es bis heute weder ein Reagens noch eine geeignete Methode gibt, um in entsprechender Weise den Wert der natürlichen Phosphate zu bestimmen. Gewöhnlich neigt man dazu, der Knochenphosphorsäure einen größeren Wert zuzuschreiben als derjenigen der Mineralphosphate. Die mineralogische Härte der Knochen ist bekanntlich geringer und ihre Löslichkeit in verschiedenen Reagenzien ist immer größer als diejenige der natürlichen Phosphate.

Einführung.

Im Verlauf unserer Untersuchungen über die Löslichkeit verschiedener Phosphate in Citronensäurelösung wurde unsere Aufmerksamkeit auf den eigenartigen Verlauf gewisser Löslichkeitskurven gelenkt. Während nämlich bei den Apatiten und reichen Mineralphosphaten die von der Volumeneinheit gelöste Phosphorsäuremenge proportional der Versuchsmenge wächst, findet man, daß bei den phosphathaltigen Kreiden diese Menge fast konstant bleibt oder abnimmt.

Tabelle I zeigt die Ergebnisse einer Versuchsreihe, bei der eine Menge p der Untersuchungssubstanz mit 500 *ccm* 2%iger Citronensäurelösung [nach P. Wagner[2])] 30 Min. lang bei einer mittleren Temperatur von 18° C unter Rühren mit einem mechanischen Rotierapparat behandelt wurde.

Wenn man die Ergebnisse in Prozenten gelöster Phosphorsäure ausdrückt, findet man für die gleichen phosphathaltigen Kreiden eine starke Erhöhung der Löslichkeit, wenn die Versuchsmengen am kleinsten waren.

Wir haben diese Erscheinung zuerst der Anwesenheit meßbarer Mengen von Calciumcarbonat zugeschrieben, die die Wirkung der Citronensäure hemmten oder aufhoben. Aber indem wir diese primäre Ursache als richtig festhalten, erklären wir sie durch die Bildung von Calciumcitrat, das durch die Einwirkung der Citronensäure auf den gleichzeitig mit dem

[1]) Aus dem Französischen übersetzt von Elisabeth Egenolf. — [2]) Vgl. diese Ztschrft. **55**, 404 (1916).

Tabelle I.

Nr.	Probesubstanz	P_2O_5 gelöst in 500 *ccm* 2%iger Citronensäurelösung							
		p = 1 *g*		p = 2,5 *g*		p = 5 *g*		p = 10 *g*	
		mg	%	*mg*	%	*mg*	%	*mg*	%
52	Phosphathaltige Kreide aus Ciply (Belgien)	57,5	5,75	21,0	0,85	28,5	0,57	—	—
67a	„ „ „ „ „	52,5	5,25	4,0	0,16	2,0	0,04	—	—
67b	„ „ „ „ „	48,0	4,80	4,0	0,16	4,0	0,08	—	—
67c	„ „ „ „ „	19,5	1,95	1,5	0,06	2,0	0,04	—	—
54	Phosphat aus St. Symphorien (Belgien) . .	67,0	6,70	73,5	2,94	62,0	1,24	52,0	0,52
45	Apatit aus Kola (Rußland)	26,0	2,60	50,5	2,02	75,0	1,50	120,0	1,20
66	Spanischer Apatit	85,0	8,50	—	—	201,0	4,02	—	—
46	Phosphat aus Florida (USA.)	203,0	20,30	277,5	11,10	332,5	6,55	404,0	4,04
57	„ „ Aruba (Antillen)	224,0	22,40	360,5	15,42	484,5	9,69	504,0	5,04
48	„ „ Gafsa (Tunesien)	260,0	26,00	380,0	15,20	513,0	10,26	542,0	5,42
59	Knochenkohle	307,0	30,70	641,0	25,64	922,5	18,43	1413,0	14,13
60	Knochenmehl	—	—	829,5	33,18	1290,0	25,80	1744,0	17,44

Phosphat anwesenden Kalkstein entsteht. Die Anwesenheit des Calciumcitrates ist es, die die Auflösung des Phosphates vermindert. Tatsächlich verteilt sich in den Mineralphosphaten die lösende Wirkung der Citronensäure zwischen dem Phosphat und dem Carbonat und reagiert am stärksten in den ersten Augenblicken der Einwirkung mit derjenigen der beiden Substanzen, die vorherrscht. Daraus folgt, daß in den reichen Mineralphosphaten die Bildung von Calciumcitrat die Auflösung des Phosphates erst nach einer mehr oder weniger langen Zeit zu hemmen beginnt. Bei den phosphathaltigen Kreiden begünstigt dagegen die Einwirkung der Citronensäure auf eine große Menge Calciumcarbonat die rasche Bildung einer Menge Citrat, die groß genug ist, um die Auflösung des Phosphates zu verlangsamen oder sogar aufzuhalten.

Die Löslichkeit des Calciumcitrates in den Citronensäurelösungen.

Das Calciumcitrat ist bekanntlich ziemlich wenig löslich in kaltem Wasser und noch weniger löslich in kochendem Wasser; seine Löslichkeit in Citronensäurelösungen nimmt mit der Menge der gelösten Citronensäure zu.

Das Calciumcitrat zeigt ein verschiedenes Verhalten je nach der Art seiner Herstellung, und zwar ist das aus kalter Lösung gefällte Citrat stärker löslich als das aus siedender Lösung gefällte. Es zeigt in sehr charakteristischer Weise die Erscheinung der Übersättigung. Wenn man zu einer Citratlösung ein Calciumsalz hinzugibt, so erhält man nicht sofort eine Fällung, sondern die Calciumcitratkrystalle setzen sich erst nach längerer Zeit ab; wenn man die Lösung erwärmt, treten sie etwas schneller auf.

Es ist sehr schwierig, ein Calciumcitrat herzustellen, dessen Eigenschaften konstant sind. Diejenigen Präparate, die wir direkt hergestellt haben, besaßen verschiedene Zusammensetzungen und verschiedene Löslichkeitskoeffizienten.

Zur Bestimmung der größten konstanten Löslichkeit des Calciumcitrates in Citronensäurelösungen von verschiedener Konzentration sind wir folgendermaßen vorgegangen:

Wir lösten 2,5—3 *g* reines gefälltes Calciumcarbonat in 250 *ccm* Citronensäurelösung von genügender Konzentration. Wenn die Auflösung beendet ist, wird die Lösung der Einwirkung eines Vakuums ausgesetzt, um das gelöste Kohlendioxyd zu entfernen. Nunmehr läßt man einige Tage ruhig stehen; während dieser Zeit setzt sich der Citratüberschuß, der von der Übersättigung herrührt, ab. In der klaren Lösung bestimmt man darauf die Citronensäure titrimetrisch mit einer eingestellten Lösung von Natriumhydroxyd und das Calcium durch Fällung als Oxalat.

Wenn man das Kohlendioxyd nicht entfernt, ist die Löslichkeit des Citrats etwas größer; man erhält alsdann die Löslichkeit in einer ge-

sättigten CO_2-Lösung bei Atmosphärendruck. Um in dieser Lösung die Citronensäure zu bestimmen, muß man zuerst das Kohlendioxyd durch genügendes Kochen vertreiben.

Auf diese Weise haben wir die in Tabelle II angeführten Ergebnisse bei 25° C erhalten.

Tabelle II.

g Citronensäure in 100 *ccm*	*g* CaO in 100 *ccm* mit CO_2	*g* CaO in 100 *ccm* ohne CO_2
0,009	0,0595	—
0,010	—	0,0400
0,336	—	0,1136
0,788	0,1947	—
1,114	—	0,2283
1,521	0,3083	—
2,096	—	0,4295
2,144	0,4122	—

Die nach diesen Werten gezeichneten Kurven zeigen, daß die Auflösung von Calciumcitrat in Lösungen von Citronensäure ziemlich genau linear von dem Gehalt an Citronensäure abhängig ist. Man kann also durch Interpolation die Werte für den als Citrat gebundenen Kalk für jede Konzentration an freier Citronensäure berechnen, wenigstens für Konzentrationen zwischen 0 und 2%.

Bereitung des Reagenses.

Eine mit Calciumcitrat gesättigte, 2%ige Lösung von Citronensäure enthält im Liter 4,250 *g* als Citrat gebundenes Calciumoxyd.

Diese Lösung haben wir in folgender Weise hergestellt: Zu 9 *l* Citronensäurelösung, die 300 *g* reine krystallisierte Citronensäure enthält, gibt man 75 *g* reines gefälltes Calciumcarbonat, rührt um und läßt die Auflösung in der Kälte vor sich gehen.

Nach einigen Minuten wird die Lösung klar; man schließt eine Vakuumpumpe oder eine starke Wasserstrahlpumpe an den Kolben an und entfernt so das Kohlendioxyd. Das Kohlendioxyd ist völlig beseitigt, wenn sich an der Flüssigkeitsoberfläche keine Blasen mehr bilden.

Man bestimmt die freie Citronensäure, indem man 25 *ccm* der Lösung mit einer eingestellten carbonatfreien NaOH-Lösung titriert (Indikator: Phenolphthalein). 1 *ccm* 0,2 n-NaOH-Lösung entspricht 14 *mg* Citronensäure.

Man verdünnt die Lösung so mit destilliertem Wasser, daß eine Konzentration von genau 2% krystallisierter Citronensäure vorliegt; dann füllt

man mit einer 2%igen Lösung von reiner krystallisierter Citronensäure auf 10 *l* auf. Das so bereitete Reagens behält seinen konstanten Kalktiter, denn es bildet sich kein Niederschlag darin.

Der Einfluß ansteigender Mengen Calciumcitrat auf die lösende Wirkung der 2%igen Citronensäurelösung.

Wenn die Anwesenheit von Calciumcitrat die Auflösung der Phosphorsäure der Calciumphosphate in Citronensäurelösungen beeinflußt, so muß man die größten Wirkungen bei den in 2%iger Citronensäurelösung leicht löslichen Phosphaten beobachten.

Wir haben daher aus unserer Sammlung von Phosphatdüngemitteln diejenigen ausgewählt, die uns am besten dieser Bedingung zu entsprechen schienen, und haben an ihnen die Wirkung von steigenden Mengen Calciumcitrat in 2%igen Citronensäurelösungen untersucht.

Zu diesem Zweck wurde eine Probe von 2,5 *g* Substanz unter mechanischem Rühren mit 250 *ccm* 2%iger Citronensäurelösung behandelt, die Calciumcitrat gelöst enthielt. Das Rühren wurde 30 Min. lang bei einer mittleren Temperatur von 18° C fortgesetzt. Die Ergebnisse sind in Tabelle III zusammengestellt.

Tabelle III.

Nr.	Untersuchte Substanz	P_2O_5 gesamt	P_2O_5 gelöst, in Abhängigkeit vom Grad der Sättigung mit Citrat				
			0	1/4	1/2	3/4	Gesättigt
11a	Phosphat aus Gafsa (fein) .	30,15	12,62	8,50	4,38	2,48	1,33
60b	Knochenmehl	31,60	25,40	—	—	—	18,40
38	Präcipitiertes Phosphat . .	40,20	39,20	38,04	35,00	31,56	29,00
131	Thomasschlacke	18,10	15,13	—	—	—	14,95
117	Glühphosphat (Supra) . . .	27,10	27,00	—	—	—	26,92
102	Glühphosphat (Rhenania) .	32,04	31,60	31,40	31,48	31,42	31,40

Die Prüfung dieser Ergebnisse zeigt sofort, daß besonders bei den Mineralphosphaten der Einfluß des Calciumcitrates bedeutend ist und daß dieses ihre Auflösung sehr stark herabsetzt. Geringer ist die Wirkung des Calciumcitrates bei den anderen Phosphaten und praktisch gleich Null bei den Thomasschlacken und bei den Glühphosphaten.

Die Reaktion würde sich also besonders dazu eignen, die Anwesenheit von Mineralphosphat in Mischung mit jedem anderen Phosphat zu erkennen.

Die lösende Wirkung der 2%igen, mit Calciumcitrat gesättigten Citronensäurelösung.

Die in Tabelle III zusammengestellten Resultate zeigen, daß die mit Calciumcitrat gesättigte Citronensäurelösung am besten geeignet ist, den

Einfluß von Citrat auf die Auflösung der Phosphate am stärksten zum Ausdruck zu bringen. Daher haben wir diese Lösung gewählt und zum Vergleich die 2%ige Citronensäurelösung nach Wagner herangezogen.

a) Mineralphosphate.

Die Mineralphosphate lösen sich in sehr verschiedener Weise in 2%iger Citronensäurelösung je nach ihrer Herkunft und ihrer Zusammensetzung. Durch ihre Entstehung sind bedingt ihr Aggregatzustand und ihre mineralogische Härte; um die Unklarheit zu vermeiden, die durch den Gebrauch des Ausdruckes „Härte" entstehen könnte, weil dieser Ausdruck einen harten Zustand vermuten läßt, versuchen einige Forscher jetzt die Bezeichnung „Weichheit" einzuführen.

Die 2%ige Citronensäurelösung ermöglicht eine Unterscheidung zwischen Apatiten, phosphathaltigen Kreiden und den anderen natürlichen Phosphaten. Während die beiden ersten Gruppen eine verhältnismäßig geringe Löslichkeit zeigen, erweist sich die dritte als ziemlich löslich (etwa 30% des Gesamtgehaltes an P_2O_5), wenn man bei der Bestimmung dieser Löslichkeit das Verfahren anwendet, das Wagner für die Schlacken vorgeschlagen hat, und besonders, wenn man die Beziehungen zwischen dem Gehalt der Probe und dem Volumen der Lösung betrachtet (vgl. Tabelle I).

Tabelle IV.

Nr.	Untersuchte Substanz	Zusammensetzung in %			P_2O_5 gelöst	
		P_2O_5	CaO	CO_2	2%ige Citronensäurelösung (Wagner)	2%ige, mit Citrat gesättigte Citronensäurelösung
45	Apatit aus Kola (Rußland) . .	39,92	51,26	—	1,82	0,10
66	„ „ Spanien	41,30	55,23	—	4,02	0,60
54	Phosphat aus St. Symphorien .	24,50	55,07	3,08	1,24	0,55
52	Phosphathaltige Kreide (Ciply)	17,47	49,68	22,19	0,57	0,09
67a	„ „ „	4,00	47,90	35,70	0,04	0,04
67b	„ „ „	13,95	—	—	0,08	0,05
67c	„ „ „	5,80	—	—	0,04	0,04
46	Phosphat aus Florida	35,15	45,58	2,57	6,65	0,65
55	„ „ Hesbaye	29,38	44,80	3,52	7,45	0,70
56	„ „ den Ardennen .	18,80	27,48	3,60	5,56	0,48
57	„ „ Aruba	33,00	46,12	4,30	9,69	0,90
65a	„ „ Gafsa	30,15	41,20	5,63	12,62	1,33
65b	„ „ „	29,00	—	—	11,08	0,85
65c	„ „ „	28,17	—	—	9,48	0,70
68	Calciniertes Phosphat	16,75	23,78	3,26	6,22	0,50

Die in Tab. IV (S. 250) zusammengestellten Ergebnisse zeigen, daß die Anwesenheit von Calciumcitrat in allen Fällen die Auflösung der Mineralphosphate zurückdrängt. Man kann feststellen, daß die Löslichkeit immer gering ist und selten 1% des absoluten Wertes übersteigt. Im allgemeinen betragen die Werte ein Zehntel der mit der 2%igen Citronensäurelösung nach Wagner erhaltenen; eine Ausnahme bilden nur die phosphathaltigen Kreiden. Obgleich die niedrigen Ergebnisse nur schwer Vergleiche ziehen lassen, kann man doch feststellen, daß die höchsten absoluten Werte bei den Phosphaten von Gafsa und von Aruba liegen; diese Phosphate zeichnen sich besonders durch ihre weiche Beschaffenheit aus.

b) Knochenmehle.

Die physikalische Beschaffenheit der Knochen ist wesentlich verschieden von der der Mineralphosphate: ihre „Härte" oder „Weichheit" ist charakterisiert durch ihre Elastizität und ihre Schwammstruktur.

Die Löslichkeit der Knochen in 2%iger Citronensäurelösung übersteigt diejenige der Mineralphosphate beträchtlich; sie kann mitunter 90% der Gesamtphosphorsäure erreichen.

Der Einfluß des gelösten Calciumcitrates ist sehr viel geringer als bei den natürlichen Phosphaten, was von vornherein dadurch erklärt werden kann, daß die Mineralisation der Knochen fast gleich Null ist und sie sehr wenig Calciumcarbonat enthalten (siehe Tabelle V).

Tabelle V.

Nr.	Untersuchte Substanz	Zusammensetzung in %				P_2O_5 gelöst	
		P_2O_5	CaO	CO_2	N	2%ige Citronensäurelösung (Wagner)	2%ige, mit Citrat gesättigte Citronensäurelösung
58	Knochenasche	40,10	56,24	—	—	16,50	4,82
59	Knochenkohle	37,92	51,20	—	—	18,43	6,84
61	Knochenmehl aus frischen Knochen	19,75	27,24	2,15	4,08	12,65	8,94
62	Knochenmehl	26,16	35,66	2,57	3,65	23,64	20,72
63b	Knochenmehl aus entgelatinierten Knochen	31,60	40,16	3,26	0,53	25,40	18,40
63c	„	31,65	—	—	—	23,55	17,20
63d	„	34,02	—	—	—	21,95	14,10

Ein besonders bemerkenswertes Beispiel bietet die Probe Nr. 62; sie besteht aus sehr reinen, feinen weißen Spänen, die wahrscheinlich aus der

Knopffabrikation stammen. Die relative Löslichkeit [lösliche Phosphorsäure (P_2O_5): Gesamt-P_2O_5] erreicht in der Citronensäurelösung nach Wagner 90% und in der mit Calciumcitrat gesättigten Citronensäurelösung 79%.

Die Knochen besitzen also eine bedeutende Löslichkeit. Selbst calciniert (Probe 58 und 59) behalten sie ihre Eigenschaften zum größten Teil; ihre Löslichkeit bleibt sehr beträchtlich, obwohl sie im Vergleich zu frischen Knochen geringer ist.

c) Dicalciumphosphate.

Verglichen mit der Wirkung der mit Calciumcitrat gesättigten Citronensäurelösung auf die Knochenmehle erscheint die Wirkung des gleichen Reagenses auf die Dicalciumphosphate zunächst sehr absonderlich.

Während man im allgemeinen bei der Analyse der Düngemittel gewohnt ist, daß die Dicalciumphosphate in den meisten Reagenzien leichter und vollständiger löslich sind als die Tricalciumphosphate, haben wir hier ein Reagens vor uns, dessen Lösungsvermögen trotz seiner ziemlich starken freien Acidität beträchtlich herabgesetzt ist.

Die 2%ige Citronensäurelösung löst die in den Dicalciumphosphaten des Handels (präcipitierten Phosphaten) enthaltene Phosphorsäure nicht immer vollständig, aber doch annähernd. Unsere Ergebnisse zeigen, daß die gefällten Phosphate in dem Calciumcitrat enthaltenden Reagens viel weniger löslich sind als in der reinen Citronensäurelösung [Tabelle III (S. 249) und IV (S. 250)].

Tabelle VI.

Nr.	Untersuchte Substanz	Zusammensetzung in %		P_2O_5 gelöst	
		P_2O_5	CaO	2%ige Citronensäurelösung (Wagner)	2%ige, mit Citrat gesättigte Citronensäurelösung
24	$CaHPO_4 . 2 H_2O$ *)	41,27	32,56	41,27	34,10
25	$CaHPO_4$. *)	52,20	41,18	45,80	9,80
26	Reines Dicalciumphosphat . .	41,90	34,06	41,90	34,90
21	„ „ . .	41,80	33,33	41,80	38,90
36	Präcipitiertes Phosphat . . .	45,04	38,82	43,80	22,60
38	„ „	40,20	33,60	39,20	29,00

*) Diese Salze sind in calciumphosphathaltigen Phosphorsäurelösungen durch langsame Neutralisation hergestellt worden; das wasserhaltige Dicalciumphosphat fällt in kalter Lösung, das wasserfreie in warmer (über 80° C).

Diese Erscheinung glauben wir wie folgt erklären zu können: Das Dicalciumphosphat, das sich zunächst in der Citronensäurelösung löst, ruft anschließend eine Fällung von Calciumcitrat hervor, die die restlichen, nicht gelösten Teilchen umhüllt und sie daran hindert, in Lösung zu gehen. Zur Bestätigung dieser Hypothese sei auf folgende Tatsachen verwiesen:

1. Die Löslichkeitskurve (siehe Tabelle III, S. 249). Sie zeigt, daß die Auflösung zurückgeht je nach dem Maße, in dem die Konzentration an Calciumcitrat sich der Sättigung nähert.

2. Die schwache Löslichkeit des wasserfreien Dicalciumphosphates. Verglichen mit dem wasserhaltigen Phosphat sind die Krystalle des wasserfreien Phosphates kompakter und regelmäßiger von Gestalt; die Oberfläche ist also ebenso wie die Löslichkeit kleiner.

Die leichte Löslichkeit des Dicalciumphosphates in reinen Citronensäurelösungen läßt die erwähnten Tatsachen besonders stark in Erscheinung treten, während sie bei den gesondert untersuchten Knochenmehlen weniger zu beobachten ist.

d) Die Phosphatschlacken.

Die Krystalle, die man in den Schlacken findet, sind charakterisiert durch ihre leichte Löslichkeit in schwachen Säuren. Die Löslichkeit der Schlacken in der mit Calciumcitrat gesättigten Citronensäurelösung ist fast die gleiche wie in der Citronensäurelösung nach Wagner (Tabelle VII).

Tabelle VII.

Nr.	P_2O_5 gesamt	P_2O_5 gelöst	
		2 %ige Citronensäurelösung (Wagner)	2 %ige, mit Citrat gesättigte Citronensäurelösung
91	19,85	18,95	18,90
92	16,10	13,62	13,65
93	17,50	16,00	15,98
94	12,35	11,20	11,20
96	21,75	20,40	20,30
100	18,10	15,13	14,95
131	18,50	17,50	17,40
133	19,48	15,35	15,35

Vor der praktischen Untersuchung hätte man vermuten können, daß die in Gegenwart von Citrat erhaltenen Werte niedriger sein würden; in der Tat sind die Schlacken reich an Kalk, sie enthalten sogar freien Kalk; infolgedessen vermindert sich die Konzentration der Lösung an freier Säure im Verhältnis zur Löslichkeit.

Obgleich die Lösung mit Kalk gesättigt ist, nimmt sie trotzdem bei der Auflösung der Schlacke weiter Kalk auf, und man stellt fest, daß die Ausfällung des Calciumcitrates aus der übersättigten Lösung sich mit einer beträchtlichen Verzögerung vollzieht, die oft 24 Stdn. erreicht. Die Wände der Gefäße, in denen sich die Citronensäurelösung befindet, sind mit einer weißen Haut bedeckt, die von dem in Übersättigung gelöst gebliebenen Calciumcitrat herrührt.

M. Popp[1]) hat festgestellt, daß der größte Teil der in den Schlacken enthaltenen Silicate in die Citronensäurelösung geht, und zwar nicht, wie man oft angenommen hat, in kolloider, sondern in krystalloider Form.

Wir glauben, daß die Gleichheit der Wirkung des Reagenses nach Wagner und des unseren auf die Anwesenheit dieser löslichen Silicate zurückzuführen ist. Diese würden die Rolle einer Säure spielen, die gegenüber dem Calciumcitrat einen stabilisierenden Einfluß hat, wodurch ein Überschuß von gelöstem Calcium während der Reaktion in übersättigter Lösung gehalten wird. Dieser Überschuß schlägt sich mit der Zeit nieder, wie wir bereits gesagt haben.

Vielleicht kommen wir auch den wirklichen Verhältnissen nahe, wenn wir behaupten, daß mit der chemischen Wirkung des Reagenses eine physikalische Auflösung der im Thomasmehl enthaltenen Silicophosphate in der sauren Lösung Hand in Hand geht.

e) Die Glühphosphate.

Unter dem Namen „Glühphosphat" faßt man die Phosphate zusammen, die aus Rohphosphat, Silicatmehl und Soda durch einen Schmelzprozeß bei etwa 1300—1400° C in Drehöfen, wie sie auch bei der Zementfabrikation Verwendung finden, gewonnen werden.

Tabelle VIII.

Nr.	Untersuchte Substanz	P_2O_5 gesamt	P_2O_5 gelöst: 2%ige Citronensäurelösung (Wagner)	P_2O_5 gelöst: 2%ige, mit Citrat gesättigte Citronensäurelösung
102	Rhenania (Deutschland)	32,04	31,60	31,40
111	Supertomasyma (Polen)	30,66	28,60	28,30
117	Supra (Belgien)	27,10	27,00	26,92
114	Symda (Belgien)	19,55	17,78	17,70
113	„ „	12,50	6,90	6,90
115	Tessenderloo (Belgien)	13,78	11,30	11,28

[1]) M. Popp, J. Contzen, H. Hofer und H. Mentz, Landw.-Vers.-St. 79/80, 249 (1913).

Die Glühphosphate verhalten sich wie die Schlacken: Die Lösung enthält fast die gesamten Silicate; das bei den Schlacken Gesagte hat auch hier Gültigkeit. Übrigens haben die Fabrikation und die Zusammensetzung dieser Phosphate Ähnlichkeit mit denen der Schlacken.

Bei unseren Ergebnissen (Tabelle VIII) weisen wir besonders auf diejenigen hin, die in Versuch Nr. 113 wiedergegeben sind. Bei beiden Methoden werden kaum 50% der in der Substanz enthaltenen Phosphorsäure gelöst; hingegen ist die Menge im wesentlichen die gleiche wie die, die sich in alkalischer Ammoniumcitratlösung löst. Man muß also annehmen, daß der unlösliche Rückstand auf ein ungenügendes Glühen zurückzuführen ist.

Schlußfolgerungen.

Die 2%ige, mit Calciumcitrat gesättigte Citronensäurelösung ist ein leicht herzustellendes und leicht anzuwendendes Reagens. Ihre lösende Wirkung ist gleich derjenigen der 2%igen Citronensäurelösung nach Wagner, was die Schlacken und die Glühphosphate anbetrifft.

Durch die Natur seiner Säure und durch seine Acidität bewahrt das Reagens die charakteristischen Eigenschaften der Citronensäurelösung nach Wagner, wenigstens wenn es unter den gleichen Bedingungen und für die gleichen Düngemittel angewendet wird.

Ein Unterschied zwischen den beiden Reagenzien zeigt sich gegenüber gefällten Phosphaten, Knochenmehlen und besonders mineralischen Phosphaten: Die mit Calciumcitrat gesättigte Citronensäurelösung bewirkt zwischen den Tricalciumphosphaten eine deutliche Trennung in Phosphate aus Knochen und mineralische Phosphate. Die letzteren kann man nach ihrer Härte einteilen.

Einen Vergleich des Lösungsvermögen der mit Calciumcitrat gesättigten Citronensäurelösung mit demjenigen der alkalischen Ammoniumcitratlösung ermöglicht uns die Tabelle IX.

Tabelle IX.

Probesubstanz	alkalische Ammoniumcitratlösung	2 %ige, mit Citrat gesättigte Citronensäurelösung
Mineralphosphate . . .	sehr wenig löslich	sehr wenig löslich
Knochenmehle	wenig löslich	relativ löslich
PräcipitiertePhosphate .	löslich	ziemlich löslich
Thomasschlacken . . .	wenig löslich	löslich
Glühphosphate	löslich	löslich

Bis zur Gegenwart sucht man noch nach einer chemischen Methode zur Bestimmung des landwirtschaftlichen Wertes der verschiedenen Arten von Tricalciumphosphaten im Laboratorium. Die vorgesehene Methode

muß offensichtlich zu den vorhergegangenen, im Feld oder in Vegetationsgefäßen ausgeführten Versuchen in Beziehung stehen.

Was die natürlichen Phosphate angeht, sind die Ansichten verschieden: Die einen wollen nur Meliorationsmittel darin sehen, während die anderen sie als wirkliche Düngemittel betrachtet wissen wollen. Vielleicht könnte eine Methode, die sich auf die Löslichkeit in einer Citronensäurelösung mit bestimmtem Calciumcitratgehalt gründet, dieses Problem lösen helfen. Aus diesem Grunde haben wir uns entschlossen, den vorliegenden Teil unserer Untersuchungen zu veröffentlichen.

Die konduktometrische Bestimmung der Jodate mit starken Säuren.

Von

I. G. Murgulescu und **E. Latiu.**

[Eingegangen am 25. September 1942.]

Saure Jodatlösungen reagieren bekanntlich in der ersten Stufe nach der Gleichung:

$$JO_3' + 6\,H^{\cdot} + 5\ominus \rightleftarrows {}^1/_2\,J_2 + 3\,H_2O \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1).$$

Um die Reaktion vollständig nach rechts zu verschieben, muß das freigemachte Jod der Lösung ständig entzogen werden.

Ist das Oxydations-Reduktionspotential des an der Reaktion beteiligten Reduktionspaares kleiner als das Oxydations-Reduktionspotential des Systems J/J', so kann man annehmen, daß das zuerst entstandene Jod bis zur J'-Stufe weiter reagiert. Es ergibt sich dann die folgende Reaktionsgleichung:

$$JO_3' + 6\,H^{\cdot} + 6\ominus \rightleftarrows J' + 3\,H_2O \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (2),$$

welche die zweite Stufe des betrachteten Oxydations-Reduktionsvorganges darstellt. Da die jodometrische Reaktion zwischen Jod und Thiosulfat glatt verläuft, werden die Jodate nach (2) besonders leicht in Gegenwart von Thiosulfat reduziert. Es spielt sich dann die folgende Reaktion ab:

$$JO_3' + 6H^{\cdot} + 6\,S_2O_3'' \rightleftarrows J' + 3\,S_4O_6'' + 3\,H_2O \quad . \quad . \quad . \quad (3).$$

Wie aus den Untersuchungen von R. Rieder[1]) hervorgeht, verläuft diese Reaktion sehr schnell. Rieder hat nämlich die durch die Gleichung:

$$d[H^{\cdot}]/dt = k\,[JO_3']\,[H^{\cdot}]^2[S_2O_3'']^2$$

definierte Geschwindigkeitskonstante k gemessen und bei Zimmertemperatur gleich $3 \cdot 10^{10}$ gefunden. Die Reaktion (3) schreitet also auch bei den kleinsten Wasserstoff-Ionen-Konzentrationen mit einer beträchtlichen

[1]) Journ. Physic. Chem. **34**, 2111 (1930); durch Chem. Zentrbl. **102**, I, 2305 (1931).

Geschwindigkeit bis zur Einstellung des Gleichgewichtes fort; sie verläuft praktisch vollständig und außerdem fast augenblicklich. Dieser Umstand gestattet, die Reaktion (3) zur Ausarbeitung von Methoden für die Bestimmung sowohl von Jodaten als auch von starken Säuren zu benutzen[1]). Die Anwendung der betrachteten Reaktion in der Acidimetrie läßt sich so leicht und genau durchführen, daß I. M. Kolthoff[2]) das Kaliumjodat als Urtitersubstanz für die Einstellung von Säurelösungen hat empfehlen können.

Die oben erwähnten, analytisch wertvollen Eigenschaften der Reaktion (3) haben uns veranlaßt, diese Reaktion auch konduktometrisch zu verfolgen. Wie aus der günstigen Veränderung der Konzentrationen und der Beweglichkeitsverhältnisse der an dem chemischen Vorgang beteiligten Ionen vorauszusehen war, ist die Reaktion (3) zur Aufstellung von konduktometrischen Titrationen besonders geeignet. Die Methode kann sowohl für die Bestimmung der Jodate als auch für die Titerstellung von starken Säuren auf konduktometrischem Wege verwendet werden.

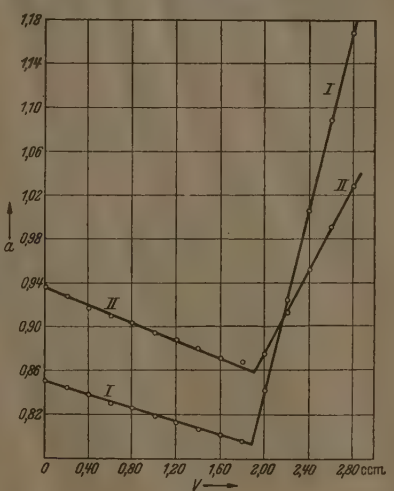


Abb. 21.

Für die Jodatbestimmung fügt man der zu analysierenden Jodatlösung etwas mehr Natriumthiosulfat, als nach Gleichung (3) erforderlich wäre, und ein wenig Kaliumjodid hinzu und titriert wie üblich mit einer bekannten Lösung von Chlorwasserstoffsäure. Ein großer Überschuß von Natriumthiosulfat oder von Kaliumjodid ist zu vermeiden, da sonst die zu untersuchende Lösung eine große Leitfähigkeit erreicht und so die durch das Hinzufügen der Reagenslösung verursachten Leitfähigkeitsänderungen ungünstig beeinflußt würden.

Die Leitfähigkeitsmessungen wurden nach der üblichen akustischen Methode von Kohlrausch ausgeführt. Der aus dem Widerstandskasten herausgenommene Widerstand wurde während der ganzen Titration konstant gehalten; somit blieb die Leitfähigkeit der Titrationszelle dem Verhältnis $\frac{a}{1000 - a}$ proportional, in dem a die auf dem Meßdraht abgelesene

[1]) Vgl. H. Beckurts, Die Methoden der Maßanalyse. S. 275 (1913). — [2]) Die Maßanalyse, II., 2. Aufl., S. 99 (1931).

Länge bedeutet. Als Titrationszelle kam eine solche von Kolthoff[1]) zur Verwendung. Die untersuchten Lösungen sind durch Wägen aus Kaliumjodat von Kahlbaum „zur Analyse" hergestellt worden.

In der Abb. 21 (S. 257) sind zwei Titrationen graphisch veranschaulicht. Die eine (Kurve I) bezieht sich auf die Titration einer 0,01 n-Lösung von Kaliumjodat, die andere (Kurve II) auf die Titration einer zehnmal verdünnteren Lösung desselben Stoffes. Auf die Abscissenachse sind die verbrauchten Kubikzentimeter V der Reagenslösung, auf die Ordinatenachse die entsprechenden Verhältnisse $\frac{a}{1000 - a}$ aufgetragen.

Dieselben Titrationen sind zahlenmäßig in den Tabellen I und II wiedergegeben. In der ersten Spalte sind die Reagensvolumina V, in den folgenden die a- und $\frac{a}{1000 - a}$-Werte angegeben. Um zu den richtigen a-Werten zu gelangen, wartet man nach jedem Reagenszusatz so lange, bis sich dieselben auch nach einigen Minuten nicht mehr verändern.

Tabelle I.

20,0 *ccm* einer 0,01 n-KJO_3-Lösung wurden mit 0,1 n-HCl-Lösung titriert. $C_{KJ} = 0{,}00\,8$ n, $C_{Na_2S_2O_3} = 0{,}0125$ n, R = 100 Ohm, T = 25° C.

V (*ccm*)	a	$\frac{a}{1000 - a}$
0	459,50	0,85000
0,20	457,75	0,84425
0,40	456,00	0,83800
0,60	454,25	0,83175
0,80	452,50	0,82650
1,00	450,50	0,81950
1,20	448,50	0,81350
1,40	446,75	0,80725
1,60	445,00	0,80200
1,80	443,25	0,79575
2,00	457,00	0,84200
2,20	480,50	0,92500
2,40	501,50	1,0060
2,60	521,25	1,0890
2,80	538,75	1,1680

Äquivalenzvolumen:
Gefunden: 1,88 *ccm*
Berechnet: 1,88 *ccm*.

Tabelle II.

20 *ccm* einer 0,001n-KJO_3-Lösung wurden mit 0,01 n-HCl-Lösung titriert. $C_{KJ} = 0{,}001$ n, $C_{Na_2S_2O_3} = 0{,}0025$ n, R = 520 Ohm, T = 25° C.

V (*ccm*)	a	$\frac{a}{1000 - a}$
0	483,50	0,9360
0,20	481,00	0 9270
0,40	478,50	0,9175
0,60	476,50	0,9100
0,80	474,50	0,9030
1,00	472,25	0,8950
1,20	470,50	0,8885
1,40	468,00	0,8800
1,60	466,00	0,8730
1,80	464,50	0,8675
2,00	467,00	0,8760
2,20	477,50	0,9140
2,40	488,00	0,9530
2,60	498,00	0,9920
2,80	507,25	1,0290

Äquivalenzvolumen:
Gefunden: 1,90 *ccm*
Berechnet: 1,88 *ccm*.

[1]) Konduktometrische Titrationen, S. 17 (1923).

Wie aus Abb. 21 (S. 257) ersichtlich ist, nimmt zuerst die Leitfähigkeit der Zelle bis zur Äquivalenz langsam in Form einer Geraden ab, um dann längs der Reagensgeraden schnell anzusteigen. Die beiden Titrationsgeraden schneiden sich im Äquivalenzpunkt unter einem spitzen Winkel, was das Auffinden des Äquivalenzvolumens mit großer Genauigkeit ermöglicht.

Um den Anwendungsbereich der Methode darzutun, führen wir in der Tabelle III die unter den verschiedenen Bedingungen erhaltenen Ergebnisse an. In der ersten Spalte ist die Konzentration C_a der zu analysierenden Kaliumjodatlösung angegeben; C_r, C_{KJ} und $C_{Na_2S_2O_3}$ stellen die Konzentrationen der Reagenslösung und des in der zu untersuchenden Lösung vorhandenen Kaliumjodids bzw. des Natriumthiosulfats dar. Die fünfte Spalte enthält das Anfangsvolumen der zu titrierenden Lösung, während V_e das Äquivalenzvolumen bedeutet.

Tabelle III.

C_a	C_r	C_{KJ}	$C_{Na_2S_2O_3}$	V *ccm*	V_e gefunden *ccm*	V_e berechnet *ccm*
0,010000 n		0,0038 n	0,0125 n	20,0	1,88	1,88
„		„	„	„	1,86	„
„		„	0,0150 n	„	1,89	„
„		„	0,0125 n	„	1,87	„
0,006666 n	etwa 0,1 n	0,0025 n	0,0100 n	30,0	1,89	„
0,005000 n		„	0,0075 n	20,0	0,94	0,94
„		„	„	„	0,945	„
0,002500 n		0,00125 n	0,00375 n	40,0	0,935	„
„		„	„	„	0,93	„
0,001000 n		0,0010 n	0,0020 n	20,0	1,87	1,88
„		„	„	„	1,84	„
„		„	0,0030 n	„	1,92	„
„	etwa 0,01n	„	0,0025 n	„	1,95	„
„		„	„	„	1,90	„
0,000500 n		0,0005 n	0,0015 n	„	1,01	0,94
„		0,0010 n	0,0020 n	„	0,98	„

Aus den in der Tabelle III angeführten Angaben geht hervor, daß nach dieser Methode bis zu 0,0005 n-Jodatlösungen herab noch brauchbare Ergebnisse erzielt werden können. Da bei dieser Konzentration die Gesamtmenge der zu analysierenden Lösung (20,0 *ccm*) kaum noch 0,356 *mg* enthält, gilt die beschriebene Methode zugleich als Mikromethode.

Für die Titerstellung einer starken Säure nach dieser Methode verfährt man genau wie oben angegeben, indem man eine bekannte Lösung

von Kaliumjodat mit der einzustellenden Säure in Gegenwart der entsprechenden Mengen von Kaliumjodid und Natriumthiosulfat konduktometrisch titriert. Für die konduktometrische Praxis ist das insofern von Bedeutung, als bei der Einstellung der Säurelösungen eine ganz reine, schwer herstellbare Natronlauge entbehrlich ist.

Temeschburg (Rumänien), Chemisches Laboratorium des Polytechnikums.

---

o-Chlorbenzoesäure als Urtitersubstanz für die Acidimetrie.

Von

I. G. Murgulescu und V. Alexa.

[Eingegangen am 5. Oktober 1942.]

Für die Einstellung der in der Acidimetrie benutzten Alkalilaugen sind bestimmte Säuren, Alkalihydrogensalze und Salze schwacher organischer Basen als Urtiterstoffe vorgeschlagen worden. Sowohl der Zahl als auch der Wichtigkeit nach überwiegen die Säuren die Verbindungen anderer Art. Da auch die in der vorliegenden Arbeit untersuchte Substanz der Säureklasse angehört, möchten wir die in der Literatur als acidimetrische Standardstoffe angeführten Säuren kurz erwähnen.

Die als Urtitersubstanzen für die Acidimetrie empfohlenen Säuren können in starke und schwache Säuren eingeteilt werden. Die Vertreter der ersten Gruppe sind: Chlorwasserstoffsäure[1]), Perchlorsäure[2]), Amidosulfosäure[3]), Pseudocumolsulfosäure[4]) und Pikrinsäure[5]). Ihre Verwendung bietet den großen Vorteil, daß die von dem Lösungswasser und von dem Carbonatgehalt der zu titrierenden Lauge herrührende Kohlensäure, die die Genauigkeit der Titration herabsetzen würde, unschädlich gemacht werden kann, indem die Titration in Gegenwart von Indikatoren (Dimethylgelb, Methylorange) vorgenommen wird, die im sauren Gebiet umschlagen. Einer allgemeinen Aufnahme dieser Säuren als Urtitersubstanzen stehen gewisse Nachteile entgegen, die einstweilen ihre Anwendbarkeit beeinträchtigen. So sind die ersten zwei nur als Lösungen bestimmter Konzentration zu verwenden, deren Herstellung aber eine besondere Apparatur und das Einhalten genauer Arbeitsbedingungen verlangt. Viel günstiger für eine einwandfreie Anwendbarkeit sind die Eigenschaften der

---

[1]) C. W. Foulk und M. Hollingsworth, Journ. Americ. Chem. Soc. **45**, 1220 (1923); vgl. diese Ztschrft. **86**, 60 (1931). — [2]) G. F. Smith und W. W. Koch, Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **3**, 52 (1931). — [3]) L. Herboth, Arch. der Pharm. **262**, 517 (1924); K. Misutsch, Pharm. Journ. (russ.) 1928, S. 310. M. J. Butler, G. F. Smith und L. F. Audrieth, Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **10**, 690 (1938). — [4]) D. Tischtschenko, Bull. Soc. chim. de France (4), **53**, 1423 (1933). — [5]) Vgl. I. M. Kolthoff, Die Maßanalyse, II, 2. Aufl., S. 114, Berlin (1931).

letzten drei Verbindungen, und zwar sind sie krystallinisch und durch wiederholtes Umkrystallisieren in reinem Zustand besonders leicht zu erhalten. Die Nichtbeachtung dieser Stoffe für die analytische Praxis ist vielleicht dem Umstande zuzuschreiben, daß sie in die Listen der Firmen, die Chemikalien für wissenschaftliche Zwecke führen, nicht aufgenommen sind.

Zahlreiche schwache organische Säuren sind ihrerseits als Standardstoffe in die Acidimetrie eingeführt worden: Oxalsäure, Malonsäure[1]), Bernsteinsäure[1]), Adipinsäure[2]), Äpfelsäure[3]), Fumar- und Maleinsäure[3]), Benzoesäure[4]), Paranitrobenzoesäure[5]) und Salicylsäure[6]). Sämtliche in dieser Liste enthaltenen acyclischen Säuren sind zweibasisch. Wenn sie sich auch in der ersten Dissoziationsstufe als ziemlich starke Säuren verhalten, weisen sie in der zweiten Ionisierungsstufe das Merkmal der typisch schwachen Säuren auf, indem die Dissoziationskonstante K_2 dieser Ionisierungsstufe zwischen $9 \cdot 10^{-4}$ (Fumarsäure) und $2{,}6 \cdot 10^{-7}$ (Maleinsäure) bei 25° C beträgt. Da bei der Titration mit Alkalilaugen die Neutralisation auch die zweite Stufe angreift, so sind für das Auffinden der Äquivalenz, abgesehen von der günstigen Lage der Fumarsäure, nur diejenigen Indikatoren gebrauchsfähig, die im alkalischen Gebiet umschlagen. Damit wird aber durch die gegebenenfalls in der Lösung vorhandene Kohlensäure die Genauigkeit der Titration merklich beeinträchtigt. Da die genannten Säuren diesem Fehler gegenüber gleichwertig sind, so kann man sich bei der Wahl der einen oder anderen nur von zufälligen Gründen leiten lassen. Da jedoch die Oxalsäure in reinem Zustand sehr billig zu erhalten ist, hat sie sich als Standardstoff für die Acidimetrie schon lange in die analytische Praxis einbürgern können. Sie hat außerdem den großen Vorteil, sich nach der Methode von G. Bruhns[7]) durch eine äquivalente Menge einer starken Säure ersetzen zu lassen, die ohne Bedenken unter Anwendung geeigneter Indikatoren auch in Gegenwart von Kohlensäure genau titriert werden kann.

Von den letzten drei aromatischen Säuren kann nur Salicylsäure eine besondere Bedeutung beanspruchen. Die Dissoziationskonstante der Benzoesäure ist nämlich von derselben Größenordnung ($6{,}7 \cdot 10^{-5}$, bei

[1]) G. Ljunggren, Svensk. Kem. Tidskr. **36**, 25 (1924). — [2]) F. Th. van Voorst, Chem. Weekbl. **25**, 22 (1928); A. H. Meyling, Journ. South. Afric. Chem. Inst. **18**, 23 (1935); vgl. diese Ztschrft. **111**, 273 (1937/38). — [3]) N. A. Lange und H. Kline, Journ. Americ. Chem. Soc. **44**, 2709 (1922); vgl. diese Ztschrft. **64**, 65 (1924); **78**, 449 (1929); vgl. auch G. Ljunggren, a. a. O. — [4]) Vgl. I. M. Kolthoff, a. a. O., S. 112. — [5]) W. M. Thornton jun. und Dorothy Getz, Americ. Journ. Science (Silliman) (5), **9**, 176 (1924). — [6]) J. Rosicky und J. Tamchyna, Chem. Listy **25**, 468 (1931); vgl. diese Ztschrft. **93**, 363 (1933). S. Skramovsky, Collect. Trav. chim. Tschécoslovaquie **5**, 143 (1933). — [7]) Diese Ztschrft. **55**, 23 (1916); vgl. I. M. Kolthoff, a. a. O., S. 108.

25° C) wie die Dissoziationskonstante der zweiten Ionisationsstufe der oben besprochenen Säuren; sie bietet daher als Urtitersubstanz keinen Vorteil gegenüber den vorigen. Bei der Salicylsäure ist die Phenolgruppe als sehr schwache Säure ($K = 1 \cdot 10^{-13}$ bei 25° C) gegenüber der echten sauren Gruppe derselben ($K = 1{,}06 \cdot 10^{-3}$ bei 25° C) anzusehen. Deshalb läßt sich die letztere glatt und praktisch quantitativ ohne merkliches Mitwirken der Phenolgruppe neutralisieren. Dank ihrer hohen Dissoziationskonstante kann außerdem bei ihrer Neutralisation ein gegen Kohlensäure wenig empfindlicher Indikator wie Methylrot Verwendung finden. Endlich nimmt die Paranitrobenzoesäure entsprechend ihrer Dissoziationskonstante ($K = 4{,}0 \cdot 10^{-4}$ bei 25° C) eine Mittelstellung zwischen den besprochenen aromatischen Säuren ein.

Die o-Chlorbenzoesäure, die wir in der vorliegenden Arbeit auf ihre Eigenschaften als Standardsubstanz für die Acidimetrie untersucht haben, ist etwas stärker als die Salicylsäure, indem ihre Dissoziationskonstante K_s nach den meisten Literaturangaben $1{,}3 \cdot 10^{-3}$ bei 25° C beträgt. Um die geeigneten Indikatoren für die Neutralisation dieser Säure mit einer starken Base auszuwählen, geben wir in der Tabelle I (S. 264) die sich während der Titration einer 0,1 m-Säurelösung einstellenden Wasserstoff-Ionen-Konzentrationen und die entsprechenden Exponenten (p_H-Werte) wieder. Sie sind unter Heranziehung einiger Formeln errechnet worden, deren Ableitung wir zunächst besprechen möchten[1]).

Wir betrachten zweckmäßig eine Lösung, in der sich die o-Chlorbenzoesäure vor der Neutralisation bei der Konzentration c befindet. Bezeichnen wir, wie üblich, die Säuremolekeln mit AH, so spielt sich in der Lösung der elektrolytische Vorgang:

$$AH \rightleftarrows A' + H^{\cdot}$$

ab. Die Konzentrationen $[A']$, $[H^{\cdot}]$ und $[AH]$ der an dem Vorgang beteiligten Partikel gehorchen stets der Gleichgewichtsbedingung:

$$\frac{[A'][H^{\cdot}]}{[AH]} = K_s \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad (1)$$

in der K_s die Ionisationskonstante der Säure darstellt. Da bei der Verwendung einer starken Base das entstandene Salz vollständig elektrolytisch gespalten wird, so betragen vor der Äquivalenz die in (1) auftretenden Konzentrationen, nachdem P% der gesamten Säuremenge neutralisiert worden sind:

$$[A'] = [S] + [H^{\cdot}] = \frac{Pc}{100} + [H^{\cdot}]; \; [S] = \frac{Pc}{100};$$

$$[AH] = c - [A'] = c - ([H^{\cdot}] + [S]) = c - \left([H^{\cdot}] + \frac{Pc}{100}\right).$$

Hier bedeutet $[S]$ die Konzentration des während der Neutralisation ge-

[1]) Siehe unter anderem auch I. M. Kolthoff, Die Maßanalyse. I.

bildeten Salzes. Bei der Aufstellung dieser Gleichungen ist angenommen worden, daß das Volumen der zu titrierenden Lösung immer konstant bleibt. Werden die so aufgestellten Werte von [A'] und [AH] in die Gleichung (1) eingeführt, so erhält man nacheinander:

$$\frac{\left(\frac{Pc}{100}+[H^{\cdot}]\right)[H^{\cdot}]}{c-\left(\frac{Pc}{100}+[H^{\cdot}]\right)}=K_s,$$

$$[H^{\cdot}]^2+\left(K_s+\frac{Pc}{100}\right)[H^{\cdot}]-K_sc\left(1-\frac{P}{100}\right)=0.$$

Nun löst man in bezug auf $[H^{\cdot}]$ auf und sondert zugleich die mit den tatsächlichen Bedingungen verträgliche Wurzel aus; es ergibt sich dann:

$$[H^{\cdot}]=\frac{\sqrt{\left(K_s+\frac{Pc}{100}\right)^2+4K_sc\left(1-\frac{P}{100}\right)}-\left(K_s+\frac{Pc}{100}\right)}{2} \quad . \quad (2).$$

Diese Gleichung gestattet, die Wasserstoff-Ionen-Konzentration für jedes Titrationsstadium vor der Äquivalenz zu berechnen. Wird P gleich Null gesetzt, so geht (2) in die folgende Formel über:

$$[H^{\cdot}]=\frac{\sqrt{K_s^2+4K_sc}-K_s}{2} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (3),$$

die für die Berechnung der anfänglichen Wasserstoff-Ionen-Konzentration der reinen Säurelösung Verwendung findet.

Bei der Äquivalenz ist auch die Hydrolyse mit zu berücksichtigen. Da diese das Anion A' nach der Gleichung:

$$A'+HOH \rightleftarrows AH+OH'$$

angreift, so gelangt man leicht zur Aufstellung der näherungsweise gültigen Beziehungen:

$$[A']=[S]_e-[OH']=c-[OH']=c-\frac{K_w}{[H^{\cdot}]}=\frac{[H^{\cdot}]c-K_w}{[H^{\cdot}]}$$

$$[AH]=[OH']=\frac{K_w}{[H^{\cdot}]},$$

in der $[S]_e$ die Konzentration des Salzes bei der Äquivalenz und K_w das Ionenprodukt des Wassers bedeuten. Unter Berücksichtigung dieser Beziehungen nimmt (1) die folgende Form an:

$$\frac{[H^{\cdot}]([H^{\cdot}]c-K_w)}{K_w}=K_s.$$

Wird diese Gleichung zweiten Grades wie oben behandelt, so erhält man:

$$[H^{\cdot}]=\frac{K_w+\sqrt{K_w^2+4K_wK_sc}}{2c} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (4).$$

Aus dieser Gleichung ist die Wasserstoff-Ionen-Konzentration bei dem

Äquivalenzpunkt zu entnehmen. Eine brauchbare Annäherung wird aus (4) erhalten, wenn K_w^2 gegen K_w und K_w gegen $K_w^{1/2}$ vernachlässigt werden; es ergibt sich also:

$$[H^{\cdot}] = \sqrt{\frac{K_w K_s}{c}} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad (4').$$

Der Einfachheit halber ist die letztere Formel der Gleichung (4) vorzuziehen.

Da die Säure ziemlich stark ist, werden wir annehmen, daß die geringsten Alkalizusätze nach der Äquivalenz die Hydrolyse vollständig verdrängen; von diesem Augenblick an sind die Wasserstoff-Ionen-Konzentrationen aus den hinzugefügten Alkalimengen gemäß der Gleichung:

$$[H^{\cdot}][OH'] = K_w$$

zu berechnen, in der [OH'] mit der in der Lösung erreichten Konzentration an freiem Alkalihydroxyd gleichgesetzt werden kann.

Wie aus der Tabelle I hervorgeht, kann eine 0,1 n-o-Chlorbenzoesäure-Lösung mit starken Alkalilaugen unter Verwendung von Methylrot als Indikator (Umschlagsintervall 4,4—6,2) bis auf 0,1% titriert werden; der Titrationsfehler wird noch mehr herabgesetzt, wenn man bis zur alkalischen Farbe des Methylrots titriert. Umgekehrt kann selbstverständlich bei der Titerstellung einer Alkalilauge dieselbe Genauigkeit erreicht werden, falls unter denselben Bedingungen die o-Chlorbenzoesäure als Standard benutzt wird.

Tabelle I.

$K_s = 1{,}3 \cdot 10^{-3}$, $K_w = 1 \cdot 10^{-14}$, $c = 10^{-1}$

P	$[H^{\cdot}]$	p_H	$\frac{\Delta p_H}{\Delta P}$
0	$1{,}077 \cdot 10^{-2}$	1,967	
50,0	$1{,}235 \cdot 10^{-3}$	2,908	
90,0	$1{,}415 \cdot 10^{-4}$	3,849	
99,0	$1{,}25 \cdot 10^{-5}$	4,903	1,1
99,9	$1{,}25 \cdot 10^{-6}$	5,903	24,0
100,0	$1{,}14 \cdot 10^{-8}$	7,943	
Überschuß von Alkalihydroxyd:			
0,1	$1{,}0 \cdot 10^{-10}$	10,00	20,6
1,0	$1{,}0 \cdot 10^{-11}$	11,00	1,1
10,0	$1{,}0 \cdot 10^{-12}$	12,00	

Um diesen Satz näher zu prüfen und die Berechtigung der Einführung der o-Chlorbenzoesäure als Urtitersubstanz in die Acidimetrie nachzuweisen, haben wir die Einstellung einer 0,1 n-Natronlauge mit o-Chlorbenzoesäure vorgenommen und die Ergebnisse mit den nach einer

als genau bewährten Methode erhaltenen Titerwerte derselben Lösung verglichen. Als Bezugsmethode bewährte sich die Methode von Bruhns[1]), bei der die nach Zugabe von Calciumchlorid als Urtitersubstanz verwendete Oxalsäure durch die äquivalente Menge Chlorwasserstoffsäure ersetzt wird. Da der entstandene Niederschlag von Calciumoxalat besonders leicht Oxalsäure einschließt, fallen die Ergebnisse zu hoch aus, sogar dann, wenn das Calciumchlorid nur kurz vor der Äquivalenz zugesetzt wird. Wie K. O. Schmitt[2]) gezeigt hat, wird ein reiner Niederschlag erhalten, wenn die Titration bei Siedehitze ausgeführt wird. Da es sich hier um eine Verunreinigung des Calciumoxalats handelt, kann man zu demselben Ergebnis auch durch Altern des Niederschlages gelangen; beläßt man nämlich den Niederschlag längere Zeit in der Lösung, so scheidet er die Verunreinigungen ab, indem sich die Krystallgitter infolge der Beseitigung der anfänglichen Gitterfehler vervollkommnen. Die eingeschlossene Oxalsäure wird wieder in Freiheit gesetzt; sie macht die äquivalente Menge Chlorwasserstoffsäure frei, die zuletzt titriert wird. Diese Überlegungen haben uns zu folgender Vorschrift für die Einstellung der Alkalilaugen nach Bruhns veranlaßt: Eine abgewogene Menge Oxalsäure wird in Lösung gebracht; die Lösung wird in Gegenwart von Dimethylgelb (oder von Methylorange) mit der einzustellenden Alkalilauge bis kurz vor dem Äquivalenzpunkt versetzt; dann wird die Calciumchloridlösung in der von Bruhns festgestellten Menge hinzugefügt und bis zum Erreichen der alkalischen Farbe des Indikators weiter titriert. Nun wird das Volumen der verbrauchten Alkalilauge vermerkt, der Erlenmeyerkolben, in dem die Titration ausgeführt worden ist, verschlossen und im Dunkeln, vor Licht geschützt, 8—10 Stdn. stehen gelassen. Die Lösung wird dann wieder rot, was das Vorhandensein von freier Säure beweist. Es wird dann auch diese, 0,1 bis 0,2 *ccm* Natronlauge nicht überschreitende Säuremenge titriert und die erhaltene Korrektur zu dem oben angemerkten Volumen hinzu gezählt; das sich so ergebende Gesamtvolumen stellt das Äquivalenzvolumen dar. Die Farbe des Indikators schlägt auch nach 24 Stdn. nicht mehr um. Diese Tatsache berechtigt uns, den oben korrigierten Endpunkt als den wahren Äquivalenzpunkt anzusehen.

Die nach diesem Verfahren erhaltenen Titerwerte der untersuchten Natronlauge sind in der Tabelle II wiedergegeben. Die verwendete Oxalsäure war ein Präparat „zur Analyse" von der Firma Schering-Kahlbaum.

Tabelle II.

Einwage	Äquivalenzvolumen	
	Ve	Titer
g	*ccm*	(*g* NaOH/*ccm*)
0,2092	30,90	0,0042976
0,2438	36,00	0,0042990
0,2568	37,92	0,0042989
0,2466	36,42	0,0042981
	Mittelwert:	0,0042984

[1]) a. a. O. — [2]) Diese Ztschrft. **71**, 273 (1927).

Die Übereinstimmung der so erhaltenen Ergebnisse läßt nichts zu wünschen übrig.

Bei der Untersuchung der o-Chlorbenzoesäure haben wir ein Präparat der Firma Th. Schuchardt benutzt, das durch Sublimieren gereinigt worden war. Nach mehrstündigem Trocknen im Trockenschrank bei 110° C wurde ein Präparat erhalten, mit dem auch nach Umkrystallisieren aus Alkalhol dieselben Ergebnisse erhalten wurden. Schmelzpunkt: 141,2°.

Nach einigen Versuchen verwendeten wir die folgende Vorschrift zur Einstellung der oben genannten Natronlauge: 0,3—0,6 *g* o-Chlorbenzoesäure werden in 7—15 *ccm* Alkohol gelöst; die Lösung wird mit 12—24 *ccm* destilliertem Wasser versetzt, so daß eine ungefähr 0,1 n-Lösung erhalten wird. Nach dem Hinzufügen von Methylrot als Indikator (etwa 2 Tropfen einer 0,2%igen Lösung in 60%igem Alkohol für jede 10 *ccm* der zu analysierenden Lösung) titriert man mit Natronlauge bis in die Nähe des Äquivalenzpunktes, was an dem Verblassen der roten Farbe des Indikators zu erkennen ist. Nun wird die Lösung zum Sieden erhitzt und 2 Min. lang gekocht.

Die Konzentration der in der Lösung vorhandenen Kohlensäure wird dadurch auf einen Wert herabgesetzt, für den der Indikator unempfindlich wird.

Nach dem Erkalten unter Abkühlung mit Leitungswasser wird die Titration fortgesetzt, bis der Indikator die alkalische Farbe angenommen hat. Ihr Umschlag wird mit 1 Tropfen (0,02 *ccm*) Reagenslösung hervorgebracht. Die nach dieser Methode erhaltenen Ergebnisse sind in der Tabelle III zusammengestellt.

Tabelle III.

Einwage *g*	Ve *ccm*	Titer (*g* NaOH/*ccm*)
0,3894	23,15	0,0042998
0,3350	19,92	0,0042988
0,3872	23,02	0,0042996
0,3152	18,75	0,0042972
0,4328	25,73	0,0042998
0,4128	24,55	0,0042982
0,4240	25,20	0,0043010
0,4516	26,87	0,0042962
0,3620	21,53	0,0042980
0,3830	22,78	0,0042978

Mittelwert: 0,0042986

Gefunden nach Bruhns: 0,0042984

Das verwendete Lösungswasser war ein gewöhnliches, etwas Kohlensäure enthaltendes Wasser, das den üblichen Verbrauch für Laboratoriums-

zwecke deckt. Die Natronlauge war aus Natrium hydricum purum von der Firma Merck, das ebenfalls nicht carbonatfrei ist, hergestellt. Wie aus der Tabelle III (S. 266) hervorgeht, sind trotzdem die nach der oben beschriebenen Methode erhaltenen Ergebnisse sehr genau, indem sie nicht merklich von den nach der Methode von Bruhns erhaltenen Titerwerten abweichen. Die o-Chlorbenzoesäure ist also als Urtitersubstanz für die Acidimetrie besonders empfehlenswert.

Temeschburg (Rumänien), Chemisches Laboratorium des Polytechnikums und Physikalisch-Chemisches Laboratorium der wissenschaftlichen Fakultät.

---

o-Chlorbenzoesäure als Urtitersubstanz in der Jodometrie.

Von

I. G. Murgulescu und E. Latiu.

[Eingegangen am 5. Oktober 1942.]

In der vorhergehenden Arbeit[1]) wurde die o-Chlorbenzoesäure als Urtitersubstanz zur Einstellung von Laugen empfohlen. An dieser Stelle möchten wir auf die Anwendbarkeit dieser Säure zur Titerstellung von Thiosulfat-Lösungen hinweisen.

Die Verwendung von Säuren zur Titration von Thiosulfat-Lösungen beruht bekanntlich auf nachstehender Reaktionsgleichung

$$JO_3' + 6\,H^{\cdot} + 5\,J' \rightleftarrows 3\,J_2 + 3\,H_2O \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1).$$

Ist die Säure weitgehend ionisiert und wird in Gegenwart eines Überschusses von Jodat-Jodid gearbeitet, so verläuft die Reaktion vollständig von links nach rechts, wobei die Säure eine äquivalente Menge von Jod freimacht. Man bestimmt dann den Titer der Thiosulfat-Lösung unter Berücksichtigung der benutzten Säuremenge im Zusammenhang mit der obigen Reaktionsgleichung.

Da die Oxalsäure in reinem Zustand leicht erhältlich ist, wird dieser Stoff mit Vorteil zur Titerstellung der Thiosulfat-Lösung nach diesem Verfahren verwendet. In der zweiten Ionisationsstufe ist die Oxalsäure jedoch ein zu schwacher Elektrolyt ($K_2 = 4{,}9 \cdot 10^{-5}$), wodurch die Vollständigkeit der Reaktion (1) beeinträchtigt wird. Um diesen Übelstand zu vermeiden, hat G. Bruhns[2]) vorgeschlagen, die Oxalsäurelösung mit Calcium- oder Magnesiumchlorid im Überschuß zu versetzen. Dadurch wird die Oxalsäure entweder als Calciumoxalat gefällt oder als komplexes Magnesiumoxalat gebunden, während eine äquivalente Menge starker Säure (Chlorwasserstoffsäure) frei wird, die dann nach der Gleichung (1) mit dem Jodat-Jodidgemisch reagiert. Sowohl das Absorptionsvermögen

[1]) I. G. Murgulescu und V. Alexa, diese Ztschrft. **125**, 260 (1943). — [2]) G. Bruhns, diese Ztschrft. **55**, 321 (1916); vgl. I. M. Kolthoff, Die Maßanalyse, II, S. 382 (1931).

des gebildeten Calciumoxalat-Niederschlages als auch die Unvollständigkeit der Komplexbildung können aber die Brauchbarkeit dieses Verfahrens in Frage stellen.

Wird eine stärkere Säure verwendet, so verschwinden alle Nachteile, die von den oben genannten Umständen herrühren. Nun ist die Dissoziationskonstante der o-Chlorbenzoesäure etwa 30mal größer als die der Oxalsäure in der zweiten Ionisationsstufe. Es ist deswegen zu erwarten, daß unter Verwendung dieser Säure die Zersetzung des Jodats nach der Gleichung (1) praktisch quantitativ verlaufen wird. Diese Vermutung konnte experimentell bestätigt werden. Nach einigen Versuchen haben wir folgende Arbeitsvorschrift aufgestellt: Eine genau abgewogene, 0,3 bis 0,5 *g* betragende Menge von o-Chlorbenzoesäure wird in etwa 8—10 *ccm* Alkohol gelöst und mit 5—7 *ccm* einer n-Kaliumjodid-Lösung und schließlich mit 5—7 *ccm* einer 3%igen Kaliumjodat-Lösung versetzt. Das freigemachte Jod wird dann mit der einzustellenden Thiosulfat-Lösung unter Verwendung von Stärke als Indikator titriert.

In der Tabelle I führen wir die nach dieser Methode erhaltenen Ergebnisse an.

Tabelle I.

Einwage *g*	Ve *ccm*	T *g* $Na_2S_2O_3 . 5 H_2O$/*ccm*
0,4476	27,92	0,025424
0,4202	26,23	0,025406
0,4570	28,52	0,025412
0,3956	24,70	0,025400
0,4228	26,40	0,025400
0,4354	27,17	0,025414
0,4481	27,95	0,025423
0,2976	18,57	0,025416
	Mittelwert	0,025412
Gefunden nach der Dichromatmethode		0,025409

Die erste Spalte enthält die abgewogenen Mengen von o-Chlorbenzoesäure, die zweite gibt die gefundenen Äquivalenzvolumina und die letzte die daraus abgeleiteten Titer der Thiosulfat-Lösung an. Die benutzte o-Chlorbenzoesäure stammt von der Firma Schuchardt; sie wurde durch Sublimation gereinigt und im Trockenschrank bei 110° C gründlich getrocknet.

Wie aus dem Vergleich mit dem nach der Kaliumdichromatmethode erhaltenen Titer hervorgeht, ist die Methode mit o-Chlorbenzoesäure als genau anzusehen.

Temeschburg (Rumänien), Chemisches Laboratorium des Polytechnikums.

Konduktometrische Bestimmung des ThalliumI-Ions mit Alkalipseudohalogeniden.

II. Mitteilung.

Von

Raluca Ripan und E. Popper.

[Eingegangen am 5. Oktober 1942.]

Die konduktometrisch-analytische Untersuchung des Thallium-Ions mit Alkalipseudohalogeniden hat die hinreichende Unlöslichkeit des Thalliumselenocyanids erwiesen und so die Schaffung einer konduktometrischen Bestimmung des ThalliumI-Ions mit Kaliumselenocyanid ermöglicht[1]).

Bei der konduktometrischen Untersuchung der Frage, ob die anderen Pseudohalogenide quantitativ gebildet werden, haben wir Untersuchungsergebnisse erhalten, die den Inhalt des vorliegenden Berichtes bilden.

Es ist bekannt, daß das Thalliumcyanid viele Eigenschaften der Alkalicyanide aufweist; es unterscheidet sich aber von ihnen dadurch, daß es in wäßriger Lösung hydrolytisch gespalten wird und eine geringere Löslichkeit besitzt. Thalliumcyanid erhält man nur aus sehr konz. Lösungen von ThalliumI-Salzen und Kaliumcyanid, wie A. Lamy[2]), W. Crookes[3]), Fr. Kuhlmann[4]) und E. Carstanjen[5]) zeigen.

Die Untersuchung der Löslichkeit zeigt, daß 100 *g* Wasser bei 14° C 15,77 *g* TlCN lösen[6]). Es war folglich zu erwarten, daß diese große Löslichkeit die konduktometrische Bestimmung des ThalliumI-Ions mit Alkalicyanid nicht erlaubt.

Wenn man Lösungen von maximal erlaubten Konzentrationen zu den konduktometrischen Bestimmungen benutzt, so erhält man tatsächlich bei der Konstruktion der graphischen Darstellung der Bestimmungen eine Gerade. Das Hinzufügen von Lösungsmitteln wie Amylalkohol, Äthylalkohol, Aceton und Gemischen von ihnen bewirkt kein quantitatives Unlöslichwerden des Thalliumcyanids. Diese Ergebnisse zeigen, daß das ThalliumI-Ion nicht konduktometrisch mit Kaliumcyanid bestimmt werden kann.

Thalliumcyanat ist ebenfalls eine sehr lösliche Verbindung, die durch Messung der Leitfähigkeitsveränderungen eines geeigneten Systems nicht angezeigt werden kann.

---

[1]) Raluca Ripan und E. Popper, Gazz. chim. ital. **72**, Heft 9 (1942). — [2]) Ann. de chim. et de phys. (3) **67**, 385, 418 (1862). — De l'existence d'un nouvel metal, le Thallium (1862); vgl. diese Ztschrft. **2**, 201, 207 (1863). — [3]) Proc. Roy. Soc. London **12**, 150 (1862); Jahresberichte 1862, S. 176. — [4]) Compt. rend. **55**, 607 (1862); vgl. diese Ztschrft. **2**, 201 208 (1863). — [5]) Journ. f. prakt. Chem. **102**, 65, 129 (1867); vgl. diese Ztschrft. **8**, 70 (1869). — [6]) R. Abegg, Handbuch der anorganischen Chemie III. Bd., 1. Abt., S. 425 (1906).

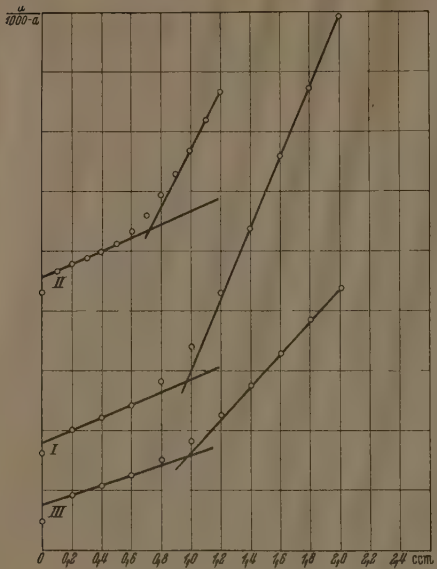


Abb. 22.

Tabelle I (Kurve I, Abb. 22). 20 *ccm* etwa 0,1 m-Thalliumacetat-Lösung verbrauchten 0,97 *ccm* etwa 2 m-KSCN-Lösung.

Zugesetzte Menge Reagens *ccm*	$\frac{a}{1000-a}$
0	1,1277
0,2	1,2026
0,4	1,2422
0,6	1,2883
0,8	1,3641
1,0	1,4814
1,2	1,6600
1,4	1,8740
1,6	2,1150
1,8	2,3440
2,0	2,5840

Gefunden 0,025047
Konduktometrisch bestimmt mit K_2CrO_4 und KJ . . 0,025047

Thalliumrhodanid ist viel unlöslicher als das Cyanid, und zwar sind bei 25° C nur 0,392 *g* TlSCN in 100 *g* Wasser, also $1{,}49 \cdot 10^{-2}$ Gramm Mol/l[1]) löslich.

Wenn man eine 0,1 m-Lösung von Thalliumacetat mit einer 0,5 m-Lösung von Kaliumrhodanid titriert, so erhält man niedrigere Werte als die theoretischen. Bei Verwendung von konzentrierteren Kaliumrhodanidlösungen bei der Titration, und zwar von m- und 2 m-Lösungen, werden gute Werte erhalten. Diese Tatsache zeigt an, daß ein Überschuß des Reagenses eine quantitative

Tabelle II (Kurve II, Abb. 22). 25 *ccm* etwa 0,066 m-Thalliumacetat-Lösung verbrauchten 0,73 *ccm* etwa 2 m-KSCN-Lösung.

Zugesetzte Menge Reagens *ccm*	$\frac{a}{1000-a}$
0	0,7637
0,1	0,8349
0,2	0,8587
0,3	0,8762
0,4	0,9011
0,5	0,9268
0,6	0,9685
0,7	1,0202
0,8	1,0877
0,9	1,1598
1,0	1,2371
1,1	1,3419
1,2	1,4331

Gefunden 0,025127
Konduktometrisch mit K_2CrO_4 und KJ titriert 0,025047

[1]) R. Abegg, Handbuch der anorganischen Chemie, III. Bd., 1. Abt., S. 425 (1906).

Fällung des Thalliumrhodanids bewirkt. Nach dem Hinzufügen der Reagensmengen kann die Messung sofort vorgenommen werden, so daß die Titration schnell ausgeführt werden kann. Thalliumrhodanid scheidet sich als krystalliner Niederschlag aus und setzt sich schnell ab. Die Tabellen I, II und III wie auch die graphische Darstellung (Abb. 22, S. 270) zeigen die Genauigkeit der Methode.

Demzufolge kann eine konduktometrische Titration eines neutralen oder schwach alkalischen ($p_H = 8$) Thallium I-Salzes mit einer m- oder 2 m-Kaliumrhodanidlösung gut ausgeführt werden.

Bei der Titration einer 0,025 m-Thalliumacetatlösung mit einer 0,05 m-Kaliumeisen II-cyanidlösung ist im Laufe der Leitfähigkeitsmessungen ein Niederschlag zu bemerken, der beim Hinzufügen eines Reagensüberschusses sich löst. Die graphische Darstellung der experimentellen Ergebnisse führt zu zwei Geraden, die sich in einem sehr großen Winkel schneiden (Abb. 23, Kurve I), doch reicht der Winkel aus, um die Bildung einer Verbindung anzuzeigen.

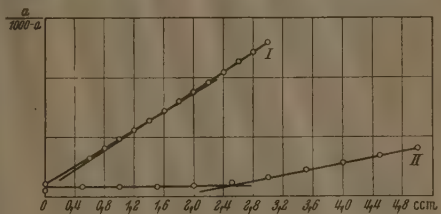


Abb. 23.

Tab. III (Kurve III, Abb. 22, S. 270). 20 *ccm* etwa 0,05 m-Thalliumacetat-Lösung verbrauchten 0,97 *ccm* m-KSCN-Lösung.

Zugesetzte Menge Reagens *ccm*	$\frac{a}{1000-a}$
0	0,5974
0,2	0,6863
0,4	0,7153
0,6	0,7513
0,8	0,8018
1,0	0,8657
1,2	0,9493
1,4	1,0450
1,6	1,1552
1,8	1,2676
2,0	1,3753
Gefunden	0,025047
Konduktometrisch mit KJ und K_2CrO_4 titriert . .	0,025047

Tabelle IV (Kurve I. Abb. 23). 20 *ccm* etwa 0,025 m-Thalliumacetat-Lösung wurden mit einer etwa 0,05 m-$K_4[Fe(CN)_6]$-Lösung titriert.

Zugesetzte Menge Reagens *ccm*	$\frac{a}{1000-a}$
0	0,8904
0,6	1,0619
0,8	1,1254
1,0	1,1858
1,2	1,2472
1,4	1,3095
1,6	1,3753
1,8	1,4450
2,0	1,5060
2,2	1,5640
2,4	1,6390
2,6	1,7030
2,8	1,7700
3,0	1,8330

Wenn man mit konzentrierteren Lösungen arbeitet, wie 0,1 m-Thalliumacetatlösung und 0,125 m-KaliumeisenII-cyanidlösung, so ist zu bemerken, daß der gebildete Niederschlag sich nicht mehr beim Hinzufügen des KaliumeisenII-cyanid-Überschusses als Reagens löst.

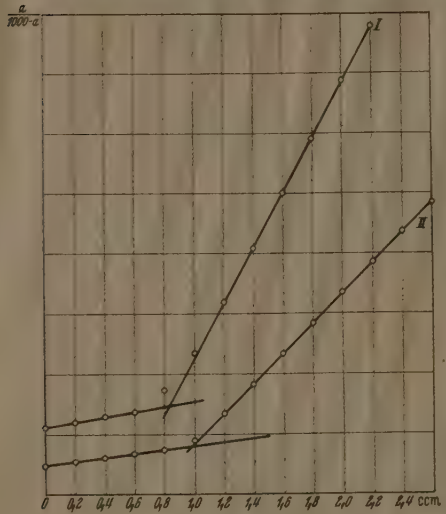


Abb. 24.

Der von den beiden Geraden gebildete Winkel ist etwas größer; die Werte sind aber zu klein, wie man in Abb. 23, S. 271, Kurve II und aus der Tabelle V ersehen kann.

Dies bedeutet, daß in wäßrigen Lösungen das ThalliumI-Ion mit KaliumeisenII-cyanidlösungen nicht titriert werden kann, weil bei einer Erhöhung der Konzentration eine Sättigung der Lösung erreicht wird, wobei sie demzufolge unbeständig wird.

Tabelle V (Kurve II, Abb. 23).
20 *ccm* etwa 0,1 m-Thalliumacetat-Lösung verbrauchten 2,5 *ccm* einer 0,125m-$K_4[Fe(CN)_6]$-Lösung.

Zugesetzte Menge Reagens *ccm*	$\frac{a}{1000-a}$
0,	0,7513
0,5	0,7699
1,0	0,7699
1,5	0,7762
2,0	0,7857
2,5	0,7986
3,0	0,8315
3,5	0,8797
4,0	0,9268
4,5	0,9802
5,0	1,0243

Bedeutend kleiner als der theoretische Wert.

Tabelle VI (Kurve I, Abb. 24).
15 *ccm* etwa 0,025 m-Thalliumacetat-Lösung verbrauchten 0,84 *ccm* etwa 0,125 m-$K_4[Fe(CN)_6]$-Lösung.

Zugesetzte Menge Reagens *ccm*	$\frac{a}{1000-a}$
0	1,1277
0,2	1,1413
0,4	1,1552
0,6	1,1786
0,8	1,2472
1,0	1,3697
1,2	1,5380
1,4	1,7170
1,6	1,8990
1,8	2,0860
2,0	2,2790
2,2	2,460

Es werden bedeutend niedrigere Werte als die theoretischen gefunden.

Versuche zeigten uns, daß die ThalliumI-Verbindungen in Äthylalkohol unlöslich sind. Bei einem Gehalt unter 25% Alkohol erhält man niedrigere Werte, da die Fällung nicht quantitativ ist, es erscheint jedoch ein Knickpunkt, der zur Bildung einer dem Verhältnis

$$4\,Tl : 1\,K_4[Fe(CN)_6]$$

entsprechenden Verbindung führt (Tabelle VI). Wenn man mit Lösungen über 50% Alkohol arbeitet, so ist zu bemerken, daß sich im Laufe der Titration die Messungen schnell durchführen lassen und während der Bildung der ThalliumI-Verbindung entsprechend dem Verhältnis $4\,Tl : 1\,K_4[Fe(CN)_6]$ konstant bleiben (Abb. 24, S. 272, Kurve II und Tabelle VII).

Tabelle VII (Kurve II, Abb. 24).

10 *ccm* etwa 0,05 m-Thalliumacetat-Lösung verbrauchten 0,99 *ccm* etwa 0,125 m-$K_4[Fe(CN)_6]$-Lösung.

Zugesetzte Menge Reagens *ccm*	$\frac{a}{1000-a}$
0	0,8975
0,2	0,9102
0,4	0,9231
0,6	0,9361
0,8	0,9493
1,0	0,9802
1,2	1,0661
1,4	1,1645
1,6	1,2676
1,8	1,3697
2,0	1,4691
2,2	1,5710
2,4	1,6740
2,6	1,7780

Es wurden bedeutend höhere Werte als die theoretischen gefunden.

Tabelle VIII.

10 *ccm* etwa 0,1 m-Thalliumacetat-Lösung verbrauchten 1,91 *ccm* etwa 0,125 m-$K_4[Fe(CN)_6]$-Lösung.

Zugesetzte Menge Reagens *ccm*	$\frac{a}{1000-a}$
0	0,9157
0,6	0,9455
1,2	0,9608
1,8	0,9763
2,4	1,0747
3,0	1,1552
3,6	1,2676
4,2	1,3866
4,8	1,5190
5,4	1,6670
6,0	1,8170
6,6	1,9500
7,2	2,1060

I. Verbindung:

Gefunden 0,025157
Konduktometrisch bestimmt mit KJ und K_2CrO_4 . . . 0,025047
Unterschied . . . . . + 0,4%

II. Verbindung:

Gefunden 0,026606
Konduktometrisch bestimmt mit KJ und K_2CrO_4 . . . 0,025047
Unterschied . . . . . + 6%

Beim Hinzufügen eines Reagensüberschusses nimmt die Leitfähigkeit immer mehr ab und bei jeder neuen Reagensmenge bemerkt man die Abscheidung eines Niederschlages. Die erhaltenen Werte sind höher (Tabelle VII). Dies zeigt an, daß in Thalliumsalzlösungen von unter 0,1 m und über 50% Alkohol eine Abscheidung von KaliumeisenII-cyanid stattfindet, die die Resultate verfälscht.

Es kann also nur ein enger Bereich zwischen den beiden Konzentrationsgrenzen sein, in denen die Bedingungen für eine quantitative Fällung unter Bildung der Verbindung $Tl_4[Fe(CN)_6]$ erfüllt sind.

Ein weiterer Nachteil dieser Titration ist die Neigung zur Bildung von mehreren Thallium-Verbindungen, und zwar von solchen mit 4 und 2 Tl für das Anion $[Fe(CN)_6]''''$.

Besondere Bedingungen (Thalliumacetatlösung über 0,1 m- und eine 0,125 m-Lösung von KaliumeisenII-cyanid) in Lösungen mit über 50% Alkohol führen nämlich zur Bildung von zwei Verbindungen und die diesen Titrationsbedingungen entsprechenden graphischen Darstellungen führen zu einer Kurve mit zwei Knickpunkten (Abb. 25). Der erste entspricht dem Molekularverhältnis $4\,Tl : 1\,K_4[Fe(CN)_6]$ mit einem Unterschied von + 0,4% gegen den mit KJ auf konduktometrischem Weg erhaltenen Befund, der zweite entspricht dem Molekularverhältnis $2\,Tl : 1\,K_4[Fe(CN)_6]$ mit einem Unterschied von + 6%, weil die Bildung dieser Verbindungen

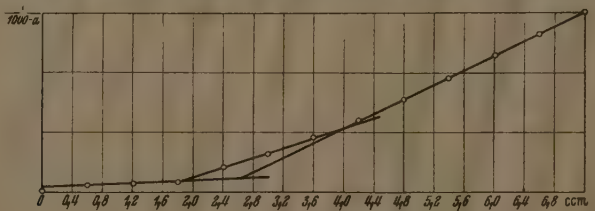


Abb. 25.

in Gegenwart einer über 50%igen Alkohollösung stattfindet und bei einer Konzentration der Thalliumacetat-Lösung von über 0,1 m.

Um die Bedingungen der konduktometrischen Titration des ThalliumI-Ions mit KaliumeisenII-cyanid feststellen zu können, untersuchten wir sorgfältig die Möglichkeit der Bildung einer dieser Verbindungen, und zwar die dem Molekularverhältnis $4\,Tl : 1\,K_4[Fe(CN)_6]$ entsprechende. Die Bildung dieser Verbindung hängt von drei Faktoren ab:

1. von der Konzentration der Thalliumsalzlösung,
2. von der Konzentration der KaliumeisenII-cyanid-Lösung,
3. von der des zugefügten Alkohols.

Die Bedingungen, unter denen das ThalliumI-Ion bestimmt werden kann, sind folgende:

Zu 10 *ccm* einer schwach alkalischen Thalliumsalzlösung von unter 0,1 molar fügt man eine gleiche Menge von 40—50%igem Alkohol und titriert mit einer 0,125 m-KaliumeisenII-cyanid-Lösung. Unter diesen Bedingungen bildet sich rasch und quantitativ ThalliumeisenII-cyanid.

Die den experimentellen Ergebnissen entsprechende graphische Dar-

stellung besteht aus zwei Geraden, deren Knickpunkt genau mit dem durch KJ ermittelten Äquivalenzpunkt zusammenfällt.

Die bei der Titration von Thallium I-Ion mit Kaliumeisen III-cyanid-Lösungen ausgeführten Leitfähigkeitsmessungen führten sowohl in wäßrigen als auch in 25—60%igen Alkohollösungen nicht zur Bildung irgendeiner Verbindung. Die entsprechenden graphischen Darstellungen zeigen eine Gerade.

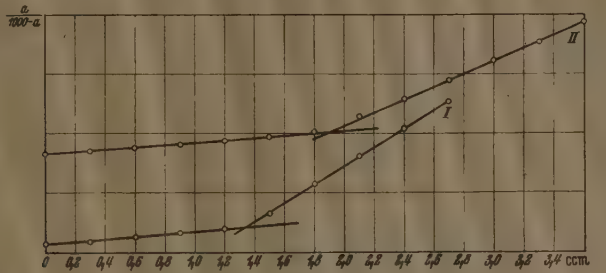


Abb. 26.

Tabelle IX (Kurve I, Abb. 26).

7 *ccm* etwa 0,05 m-Thalliumacetat-Lösung verbrauchten 1,33 *ccm* etwa 0,125 m-$K_4[Fe(CN)_6]$-Lösung.

Zugesetzte Menge Reagens *ccm*	$\frac{a}{1000-a}$
0	0,8282
0,3	0,8382
0,6	0,8519
0,9	0,8657
1,2	0,8797
1,5	0,9305
1,8	1,0284
2,1	1,1231
2,4	1,2124
2,7	1,3041

Gefunden 0,025026
Konduktometrisch bestimmt mit KJ und K_2CrO_4 . . 0,025047

Tabelle X (Kurve II, Abb. 26).

10 *ccm* etwa 0,08 m-Thalliumacetat-Lösung verbrauchten 1,9 *ccm* etwa 0,125 m-$K_4[Fe(CN)_6]$-Lösung.

Zugesetzte Menge Reagens *ccm*	$\frac{a}{1000-a}$
0	0,6313
0,3	0,6420
0,6	0,6529
0,9	0,6667
1,2	0,6779
1,5	0,6892
1,8	0,7065
2,1	0,7575
2,4	0,8149
2,7	0,8797
3,0	0,9455
3,3	1,0040
3,6	1,0704

Gefunden 0,025026
Konduktometrisch bestimmt mit KJ und K_2CrO_4 . . 0,025047

Aus den Ergebnissen der konduktometrischen Titrationen des Thallium I-Ions mit Pseudohalogeniden ist zu ersehen, daß in den erwähnten

Verbindungen das ThalliumI-Ion die Eigenschaften eines Schwermetalles besitzt. Die Salze sind unlöslich, und zwar zeigen sie eine Unlöslichkeit, die derjenigen der entsprechenden Silbersalze ähnelt.

Eine genaue konduktometrische Titration des ThalliumI-Ions ist demzufolge in wäßriger Lösung mit Kaliumselenocyanid-Lösungen von einer Konzentration von 0,25 bis 0,5 molar oder mit Kaliumrhodanidlösungen von einer Konzentration von 1 bis 2 molar oder in alkoholischer Lösung mit KaliumeisenII-cyanidlösungen auszuführen.

Temeschburg (Rumänien), Institut für anorganische und analytische Chemie der Universität von Cluj.

Ein neues Reagens zum Nachweis von Vanadium, besonders in Stahl.

Von

E. Trepka-Bloch.

Chemisches Laboratorium des Dansk Industri Syndikat. Kopenhagen.

[Eingegangen am 2. November 1942.]

Die am besten bekannte und am meisten angewendete Methode zum Nachweis von Vanadium beruht auf der Entstehung von Peroxovanadan-Ionen, $V(O_2)^{\cdots}$, die durch ihre rotbraune Farbe charakterisiert werden.

Der Nachweis wird in folgender Weise ausgeführt: Zu einer schwefelsauren Probelösung, die fünfwertiges Vanadium enthält, wird H_2O_2 zugesetzt. Enthält die Probelösung vierwertiges Titan, so muß die Entstehung der rötlich-orange gefärbten Peroxotitanyl-Ionen, $Ti(O_2)^{\cdot\cdot}$, dadurch verhindert werden, daß man zuerst F′-Ionen zusetzt, wodurch der farblose, beständige Komplex TiF_6'' entsteht.

Außerdem wirken Molybdän und Wolfram in größeren Konzentrationen störend, was oft dazu führt, daß der Nachweis von Vanadium ihre Abtrennung notwendig macht. Dazu muß bemerkt werden, daß es unmöglich ist, kleine Mengen von Vanadium von großen Mengen Eisen durch Fällung des Eisens als $Fe(OH)_3$ zu trennen. Vanadium würde nämlich bei der Fällung mitgerissen werden.

Während meiner Arbeit suchte ich nach einer Methode zum Nachweis von Vanadium und es gelang mir, ein passendes Reagens zu finden, das keine weitgehende Trennung erfordert und empfindlicher ist als H_2O_2.

Das Reagens wird wie folgt hergestellt:

2 *g* Benzidin (Kahlbaum) werden — bei etwa 60° C — in 100 *ccm* Äthylalkohol (96%ig) aufgelöst; die Lösung wird mit 100 *ccm* destilliertem Wasser verdünnt. Dann werden — bei etwa 30° C — langsam und unter

Umrühren 100 *ccm* Phosphorsäure (D 1,70 Merck) zugesetzt, wodurch zuerst ein weißer Niederschlag (Benzidinphosphat) entsteht, der durch fortgesetzten Zusatz von H_3PO_4 aufgelöst wird. Die Lösung, die jetzt eine Temperatur von etwa 40° C hat, wird auf 20° C abgekühlt. Man bekommt nun eine schwach hellrote Lösung, die in einer dunkelbraunen Flasche im Dunkeln aufbewahrt wird. Die so hergestellte Lösung werde ich in Zukunft V-Reagens nennen.

Der Nachweis wird am besten in folgender Weise ausgeführt:

In ein kleines Reagensglas (etwa 155 × 14 *mm*) mit dünner Wand werden etwa 1 *ccm* V-Reagens und 2—3 *ccm* H_3PO_4 (D 1.70—1,75) gegossen; die beiden Flüssigkeiten werden vollständig vermischt, wobei man so weit wie möglich Luftblasen in der Lösung vermeidet; darauf kühlt man auf etwa 19° C ab. Das Reagensglas wird senkrecht gehalten und die Probelösung tropfenweise eingegossen, bis sie eine etwa 2 *mm* hohe Schicht auf dem Reagens bildet. Darauf schüttelt man schwach nach den Seiten — das Reagensglas wird noch immer lotrecht gehalten — bis eine etwa 4 *mm* hohe Schicht von Probelösung + Reagens entsteht. Sofern die Probelösung fünfwertiges Vanadium enthält, wird sich in der Mischungsschicht eine klare gelbe Farbe bilden. Für geringe Mengen von Vanadium bekommt man die maximale Farbenintensität erst nach 1—3 Min. Ein weißer Hintergrund beim Beobachten ist hier unbedingt notwendig.

Diese Reaktion ist nicht für Vanadium spezifisch, sondern zeigt sich auch, wenn in der Probelösung Cl, Br, $Ce^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$, CrO_4'', MnO_4' oder $Au^{\cdot\cdot\cdot}$ enthalten sind. Bei steigender Konzentration dieser Oxydationsmittel zeigen sich Farbnuancen von Gelb bis Orange.

Ich fasse diese Reaktion als eine Oxydation des Vanadiumreagenses auf, durch die ein Oxydationsprodukt entsteht, das in Phosphorsäure mit gelber Farbe auftritt. Dieses Produkt läßt sich leicht durch $Fe^{\cdot\cdot}$ oder S_2O_3'' reduzieren, wodurch das Vanadiumreagens wieder gebildet wird.

NO_2'-Ionen wirken nicht störend, wenn die Probelösung $\leq 2 \cdot 10^{-4}$ Gramm-Ionen enthält. In stärkeren Konzentrationen machen NO_2'-Ionen den Vanadiumnachweis unmöglich; es ergeben sich nämlich gelbe bis orange Farben. Um sich gegen NO_2'-Ionen zu sichern, fügt man zu der Probelösung für je 1 *ccm* etwa 0,023 *g* Harnstoff zu, erwärmt die Lösung bis auf etwa 80° C und kühlt bis auf etwa 20° C ab. SO_4''-Ionen fällen weißes, krystallinisches Benzidinsulfat aus, sofern die Konzentration stark genug ist.

Ist die Probelösung stark gefärbt ($Cu^{\cdot\cdot}$, $Cr^{\cdot\cdot\cdot}$), oder enthält sie $Hg_2^{\cdot\cdot}$-Ionen oder WO_4''-Ionen in größeren Mengen — diese geben mit Vanadiumreagens einen weißen Niederschlag —, so wird in der Regel eine Verdünnung der Lösung eine für den Vanadiumnachweis brauchbare Probelösung geben.

Folgende Ionen und Verbindungen haben — mit den erwähnten Einschränkungen — keinen Einfluß auf den Vanadiumnachweis: $Cu^{\cdot\cdot}$, $Ag^{\cdot}$, $Hg_2^{\cdot\cdot}$, $Hg^{\cdot\cdot}$, $Tl^{\cdot\cdot\cdot}$, $Ti^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$, Salpetersäure (1:1), AsO_4''', Schwefelsäure (1:79), $Cr^{\cdot\cdot\cdot}$, MoO_4'', WO_4'', konz. Salzsäure, Salzsäure (1:1), J', $Mn^{\cdot\cdot}$, $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$, $Co^{\cdot\cdot}$, $Ni^{\cdot\cdot}$ und PtIV.

Wenn der Vanadiumnachweis durchgeführt werden soll, muß man natürlich die Probelösung so zubereiten, daß die Stoffe, die störend wirken, entweder nicht oder nur in so geringen Mengen vorhanden sind, daß sie nicht erkennbar sind.

Soll der Nachweis von Vanadium in legiertem Stahl erbracht werden, so kann man die Probelösung in folgender Weise herstellen: 0,1 *g* Stahl wird in 8 *ccm* Schwefelsäure (1:6) aufgelöst; die Lösung wird mit 0,3 *ccm* Salpetersäure (1:1) oxydiert und bis zur breiigen Konsistenz eingedampft. Dann werden 75 *ccm* destilliertes Wasser zugesetzt, darauf wird die Mischung unter Umrühren bis zur Auflösung erwärmt und schließlich auf etwa 20° C abgekühlt. Diese Lösung dient als Probelösung.

Die untere Grenze der Menge von Vanadium (in Grammen), die durch frisches Vanadiumreagens nachgewiesen werden kann, indem man letzterem 0,3 *ccm* (etwa 9 Tropfen) Probelösung tropfenweise zufügt, ist $4 \cdot 10^{-7}$ *g* Vanadium.

Die Empfindlichkeit des Vanadiumreagenses ist etwas davon abhängig, welches Benzidinpräparat man benutzt. Ich denke hier an die Präparate: Benzidin pro analysi (Kahlbaum) und Benzidinum zum Blutnachweis (Merck). Diese Umstände werden jetzt untersucht.

Schließlich danke ich dem Vorstand des Laboratoriums, Herrn mag. scient. Eggert Knuth-Winterfeldt, für das Interesse an meiner Arbeit und für die nützlichen Ratschläge, die ich von ihm bekommen habe.

Photometrische Bariumbestimmung.

Von

Stefan Christow.

[Eingegangen am 2. November 1942.]

Die spektralphotometrischen und colorimetrischen Methoden der analytischen Chemie haben sich in den letzten Jahrzehnten hauptsächlich in drei Richtungen entwickelt: 1. Direkte Bestimmung der chemischen Elemente auf Grund der Eigenfarbe ihrer Ionen. 2. Bestimmung unter Verwendung von Farbreaktionen, insbesondere mit organischen Reagenzien, und 3. Photometrie bzw. Colorimetrie mit gefärbten kolloiden Lösungen[1]).

[1]) R. Juza und R. Langheim, I. Mitt. Angew. Chem. **50**, 255 (1937); II. Mitt. diese Ztschrft. **110**, 262 (1937).

Eine weitere, naheliegende Möglichkeit stellt die indirekte photocolorimetrische Bestimmung dar, die eben dann zweckmäßig wird, wenn das betreffende Ion keine Eigenfarbe und außerdem keine geeignete Farbreaktion besitzt, jedoch z. B. eine unlösliche Verbindung mit einem gefärbten Reagens bildet. In diesem Falle ist es möglich, nach Fällung mit einer bestimmten Menge des gefärbten Reagenses im Überschuß, dessen Konzentration im Rest zu bestimmen und daraus die Menge des zu bestimmenden Ions indirekt zu ermitteln.

Auf diesem Prinzip des „Restphotometrierens" — eine Analogie zu den betreffenden titrimetrischen Methoden — beruht auch die hier wiedergegebene Methode zur photometrischen Bariumbestimmung, bei der die bekannte Reaktion der Fällung des Bariums mit Chromat benutzt wird.

Eine photometrische Methode, die die Bestimmung kleiner Mengen Barium gestattet, ist besonders deshalb erwünscht, weil eine solche meines Wissens bis jetzt noch nicht vorgeschlagen worden ist.

I. Einzelbestimmung des Bariums.

a) Aufstellung einer Eichkurve für Ammoniumchromat.

Bekanntlich besteht in den sauren Chromatlösungen das Gleichgewicht

$$2\,CrO_4'' + 2\,H^+ \rightleftarrows Cr_2O_7'' + H_2O.$$

Infolgedessen stellt ihre Farbe eine Mischung aus den Farben von Chromat-Ionen (gelb) und Dichromat-Ionen (orange) dar. Es ist schon lange[1]) festgestellt worden, daß auch in neutralen Lösungen von Kaliumchromat infolge der hydrolytischen Spaltung

$$2\,K_2CrO_4 \xrightarrow{nH_2O} K_2Cr_2O_7 + 2\,KOH$$

eine kleine Konzentration an Cr_2O_7-Ionen vorhanden ist, und daß erst bei kleinem Alkaliüberschuß das Gleichgewicht vollständig nach links verschoben wird. Dasselbe gilt, wie zu erwarten ist, auch für Ammoniumchromat, mit dem hier zweckmäßigerweise gearbeitet wurde. Um reproduzierbare Lichtabsorptionseigenschaften zu erzielen, erwies es sich infolgedessen als zweckmäßig, immer mit alkalischen Lösungen zu arbeiten.

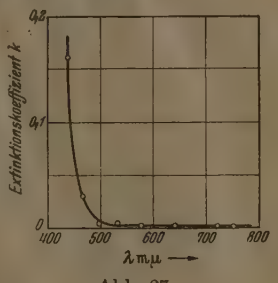


Abb. 27.
Farbkurve einer $(NH_4)_2CrO_4$-Lösung (3,5 mg/50 ccm).

Für die vorliegende Arbeit wurde die Eichkurve einer ammoniakalischen Lösung von Ammoniumchromat[2]) mit Hilfe eines Pulfrich-Photometers aufgestellt. Aus der Farbkurve (Abb. 27) ist ersichtlich, daß die Lichtabsorption beim blauen Filter S 43 den größten Wert erreicht; daher wurde mit diesem Filter gearbeitet.

[1]) A. Hantzsch, Ztschrft. f. physik. Chem. 72, 362 (1910). — [2]) Zu jeder Eichlösung wurden 2—3 *ccm* NH_3 je 50 *ccm* Lösung zugesetzt, was einen ziemlich großen Überschuß bedeutet.

In der Tabelle I sind die Daten aus den Messungen wiedergegeben, die zur Aufstellung der Eichkurve (Abb. 28) dienten, die die Abhängigkeit des Extinktionskoeffizienten k von der Konzentration c darstellt. Man sieht, daß im untersuchten Bereich das Lambert-Beersche Gesetz praktisch gültig ist[1]). Die Zahlen in der letzten Spalte zeigen die prozentualen Abweichungen der experimentell bestimmten Punkte von der „wahrscheinlichsten" Kurve, die als Fehler der betreffenden Messungen anzusehen sind. Voraussetzung ist dabei, daß man immer im günstigsten Extinktionsbereich 0,8—0,3 arbeitet.

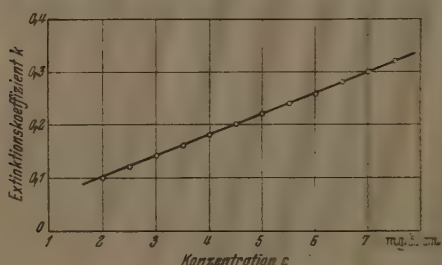


Abb. 28.
Eichkurve für Ammoniumchromat.

Alle Messungen wurden bei Zimmertemperatur ausgeführt; im Bereich 15—25° C bleibt die Extinktion der Ammoniumchromatlösungen praktisch konstant.

Tabelle I.
Daten zur Aufstellung einer Eichkurve für Ammoniumchromat.
Filter S 43.

Nr.	$(NH_4)_2CrO_4$ mg/50 ccm	Schichtdicke cm	Extinktionskoeffizient k gemessen	Fehler %
1	2,0	3	0,100	— 2
2	2,5	3	0,121	— 1
3	3,0	3	0,142	— 0,8
4	3,5	3	0,161	— 0,6
5	4,0	2	0,181	± 0
6	4,5	2	0,201	± 0
7	5,0	2	0,222	+ 0,5
8	5,5	2	0,240	— 0,3
9	6,0	2	0,258	— 0,8
10	6,5	2	0,280	± 0
11	7,0	2	0,300	+ 0,3
12	7,5	2	0,319	± 0

[1]) In der Tat wird, wie die ersten gemessenen Punkte schon zeigen, bei Vergrößerung des Meßbereiches eine merkliche „scheinbare" Abweichung vom Beerschen Gesetz beobachtet, die mit der spektralen „Breite" des Lichtfilters zusammenhängen soll. Diese Abweichung läßt sich beseitigen durch Verwendung einer rein monochromatischen Lichtquelle, z. B. einer Quecksilberlampe „HQE" und des Filters S 43 als Sperrfilter.

b) Bariumbestimmung aus neutraler Lösung.

Die eigentlichen Bariumbestimmungen wurden auf folgende einfache und zweckmäßige Weise ausgeführt: In einem Meßkölbchen von 50 *ccm* (gegebenenfalls auch 25 *ccm*) wurde zu einer bestimmten Menge Bariumchloridlösung ein bestimmtes Volumen Ammoniumchromatlösung bekannter Konzentration (50 *mg*/100 *ccm*) im Überschuß[1]) zugegeben. Dann wurde nach Zusatz von 2—3 *ccm* konz. Ammoniak mit Wasser bis zur Marke aufgefüllt und nach Schütteln durch ein dichtes trockenes Filter filtriert. (Die erste Fraktion des Filtrats wurde verworfen, um die Konzentrationsänderung durch die Filterabsorption zu beseitigen.) Der Extinktionskoeffizient des Filtrats wurde mit dem Pulfrich-Photometer gemessen und die entsprechende Konzentration aus der Eichkurve (Abb. 28, S. 280) abgelesen. Die Menge des Bariums läßt sich nach der einfachen Formel $x = f\,(a—b)$ ermitteln, in der a die Menge des zugesetzten Ammoniumchromats und b dessen Menge (beide in Milligrammen) im Rest bedeuten. (Beim Arbeiten mit 50 *ccm* ist b direkt gleich der aus der Eichkurve abgelesenen Konzentration in Milligrammen je 50 *ccm*.) f stellt den Faktor der Bestimmung dar (Verhältnis Atomgewicht Ba zum Molekulargewicht $(NH_4)_2CrO_4$), dessen Zahlenwert 0,903 beträgt.

Durch geeignete Wahl der Größe des Meßkölbchens kann man immer leicht erreichen, daß die Restkonzentration in den untersuchten Bereich (2—7,5 *mg*/50 *ccm*) fällt.

Bei Fällung aus neutraler Lösung bekommt man immer einen genügend grobkrystallinen Niederschlag von Bariumchromat, der sofort filtriert werden kann. Das Ammoniak muß man nach Ausführung der Fällung zugeben, denn bei vorzeitigem Zusatz kann Barium (infolge des fast immer im Ammoniak vorhandenen Ammoniumcarbonats) teilweise als Carbonat ausfallen.

Die Ergebnisse der auf diese Weise ausgeführten Versuche sind in Tab. II (S. 282) enthalten. Man sieht, daß die entsprechenden Fehler jedenfalls kleiner als 2% sind. Der mittlere Fehler der Einzelmessung ist aus einigen Bestimmungen nach der Formel $f_m = \sqrt{\frac{\Sigma f^2}{n-1}}$ in zwei Fällen berechnet worden (Versuche 13—14) und beträgt demnach $\pm$ 1%. Mit dieser Genauigkeit lassen sich, wie ersichtlich, noch Mengen bis etwa 1 *mg* Barium bestimmen. Bei kleineren Mengen fallen die Resultate zu niedrig aus, was wahrscheinlich mit der Löslichkeit der sehr kleinen Mengen Bariumchromat zusammenhängt.

---

[1]) Ein größerer Überschuß ist erwünscht, um die Löslichkeit des Bariumchromats möglichst herabzudrücken.

Tabelle II.
Einzelbestimmung des Bariums.

Nr.	Gegeben Ba *mg*	Gefunden Ba *mg*	Fehler %	Nr.	Gegeben Ba *mg*	Gefunden Ba *mg*	Fehler %
1	12,03	$12{,}1_3$	+ 0,8			$1{,}38_2$	+ 0,7
2	10,73	$10{,}7_9$	+ 0,6			$1{,}36_7$	— 0,4
3	9,44	9,26	— 1,9	14	1,373	$1{,}35_5$	— 1,3
4	8,58	8,59	+ 0,2			$1{,}38_5$	+ 0,7
5	7,72	7,68	— 0,6			$1{,}36_2$	— 0,8
6	6,86	6,97	+ 1,6			$1{,}39_0$	+ 1,2
7	6,01	6,05	+ 0,7			$1{,}19_7$	— 0,4
8	5,10	5,08	— 0,5	15	1,201	$1{,}18_1$	— 0,7
9	4,29	4,33	+ 0,9			$1{,}17_4$	— 2,3
10	3,43	3,43	± 0			$1{,}01_3$	— 1,7
11	2,57	2,55	— 0,9	16	1,030	$1{,}02_5$	— 0,5
12	1,716	1,70	— 0,9			$1{,}00_0$	— 2,8
		$1{,}54_4$	± 0	17	0 858	$0{,}82_6$	— 3,7
		$1{,}51_7$	— 1,8				
13	1,544	$1{,}55_8$	+ 0,9				
		$1{,}53_5$	— 0,6				
		$1{,}53_5$	— 0,6				

c) Einfluß einiger Elektrolyte (Salze).

Es wurde auch die Einwirkung einiger Salze, die das Barium bei seiner Bestimmung begleiten können, untersucht, nämlich die der Chloride und Nitrate des Ammoniums, Natriums und Kaliums. Im vorliegenden Fall läßt sich ein Einfluß in zwei Richtungen erwarten: 1. eine Änderung der Extinktion der Ammoniumchromatlösungen und 2. eine Einwirkung auf den Fällungsvorgang selbst.

In der Tabelle III (S. 283) sind die Extinktionskoeffizienten einiger Ammoniumchromatlösungen (mit je 3,5 *mg*/50 *ccm*) angegeben, die sich beim Zusatz von je 5 *g*/50 *ccm* der oben genannten Salze ergaben. Man sieht, daß die Extinktionsänderung im allgemeinen klein und jedenfalls nicht größer als 1—2% ist.

Was den Einfluß der besprochenen Salze auf den eigentlichen Fällungsvorgang betrifft, so hängt dieser zunächst stark von der chemischen Natur dieser Salze ab. Im allgemeinen beobachtet man in allen Fällen eine Verminderung der Krystallisationsgeschwindigkeit des Bariumchromats, und zwar in um so größerem Grade, je größer die Menge des zugegebenen Salzes ist. Der Niederschlag entsteht langsamer und in einer feiner krystallisierten Form als in Abwesenheit von Salzen. Beim Filtrieren gleich nach der Fällung bekommt man zu niedrige Resultate,

was auf einen unvollständigen Ablauf des Krystallisationsvorganges hinweist. Deshalb mußte man in allen diesen Fällen nach der Fällung über Nacht stehen lassen und dann Ammoniak zusetzen, filtrieren usw. Die so erhaltenen Resultate fallen verschieden aus, und zwar je nach der chemischen Natur sowie nach der Menge des zugesetzten Salzes, wie dies aus der Tabelle III hervorgeht.

Tabelle III.

Einfluß verschiedener Salzzusätze (je 5 *g*/50 *ccm*) auf den Extinktionskoeffizienten einer $(NH_4)_2CrO_4$-Lösung (3,5 *mg*/50 *ccm*).

Nr.	Salzzusatz 5 *g*/50 *ccm*	Extinktionskoeffizient k
1	—	0,161
2	NaCl	0,160
3	KCl	0,159
4	NH_4Cl	0,159
5	$NaNO_3$	0,161
6	KNO_3	0,158
7	NH_4NO_3	0,158
8	$CaCl_2$	0,163

Um die untersuchten Einflüsse am deutlichsten erscheinen zu lassen, wurde in allen diesen Fällen mit den kleinsten Bariummengen (Größenordnung 1—2 *mg*) gearbeitet, die noch mit genügender Genauigkeit bestimmt werden können.

Ammoniumsalze. Aus der Tabelle IV ist ersichtlich, daß man bei Mengen von 1 *g* NH_4Cl bzw. NH_4NO_3 (nach Stehenlassen des Niederschlages über Nacht) Resultate bekommt, die mit der oben angegebenen Genauigkeit der Methode noch übereinstimmen. Bei größeren Ammoniumsalzmengen sind die Ergebnisse zu niedrig, und zwar um so niedriger, je größer die zugegebene Salzmenge ist.

Tabelle IV.

Einfluß von NH_4-Salzen auf die Bariumbestimmung.

	a				b			
	Gegeben		Gefunden		Gegeben		Gefunden	
Nr.	Ba *mg*	NH_4Cl *g*	Ba *mg*	Fehler %	Ba *mg*	NH_4NO_3 *g*	Ba *mg*	Fehler %
1	1,544	0,5	$1,56_2$	+ 1,2	—	—	—	—
2	„	1	$1,54_4$	± 0	2,402	1	$2,44_0$	+ 1,5
3	„	2	1,44	— 6	„	2	$2,34_4$	— 2,4
4	„	3	1,38	— 12	„	3	2,15	— 10

Diese Tatsachen lassen sich durch die Löslichkeitsbeeinflussung[1]) der relativ kleinen Mengen Bariumchromat durch Ammoniumsalze erklären. (Verhältnis Barium zu Ammoniumsalz größer als 1:1000.) Dieser Einfluß macht sich bemerkbar, trotz des vorhandenen Überschusses an Ammoniumchromat.

Natrium- und Kaliumchlorid. Beim Natriumchlorid sind die Verhältnisse im Vergleich mit allen anderen Salzen die günstigsten. Der Niederschlag entsteht schneller und nicht in so fein verteilter Form wie bei den sonstigen Salzen. Es haben sich bei den Versuchen 1—3 (Tabelle Va) auch beim Filtrieren bald nach der Fällung befriedigende Resultate ergeben. Bei größeren Mengen NaCl ist es jedoch wiederum notwendig, 15—20 Stdn. stehen zu lassen; dann erhält man gute Resultate auch bei 5—6 *g* NaCl (Versuche 5—6. Verhältnis von NaCl zu der verwendeten Bariummenge größer als 3000:1).

Tabelle V.

Einfluß von NaCl und KCl auf die Bariumbestimmung.

	a				b			
	Gegeben		Gefunden		Gegeben		Gefunden	
Nr.	Ba	NaCl	Ba	Fehler	Ba	KCl	Ba	Fehler
	mg	*g*	*mg*	%	*mg*	*g*	*mg*	%
1	3,43	1	3,40	— 0,9	2,059	1	$2,07_6$	+ 0,8
2	„	2	3,31	— 0,6	„	2	$2,05_4$	— 0,2
3	„	3	3,40	— 0,9	„	3	$2,06_8$	+ 0,9
4	1,544	4	$1,55_8$	+ 0,9	„	4	$2,12_2$	+ 3
5	„	5	$1,56_2$	+ 1,2	1,544	5	$1,58_0$	+ 2,3
6	„	6	$1,53_5$	— 0,6	„	6	$1,55_3$	± 0

Beim Kaliumchlorid (Tabelle Vb) sind die Ergebnisse im allgemeinen ebenso befriedigend wie beim Natriumchlorid, auch bei bedeutenden Salzmengen (5—6 *g*).

Natrium- und Kaliumnitrat. Wie die Tabelle VIa und VIb zeigt, haben Mengen von etwa 1 *g* $NaNO_3$ und 2 *g* KNO_3 bei den verwendeten Bariummengen keinen besonderen Einfluß auf die Genauigkeit der Bestimmung; bei größeren Salzzusätzen sind jedoch die Ergebnisse zu niedrig.

[1]) Die Löslichkeitsbeeinflussung von Bariumchromat durch Ammoniumsalze ist schon lange bekannt und bei den Bedingungen der gravimetrischen Bariumbestimmung untersucht worden. Vgl. hierzu R. Fresenius, diese Ztschrft. 29, 413 (1890).

Tabelle VI.
Einfluß von $NaNO_3$ und KNO_3 auf die Bariumbestimmung.

Nr.	a				b			
	Gegeben		Gefunden		Gegeben		Gefunden	
	Ba *mg*	$NaNO_3$ *g*	Ba *mg*	Fehler %	Ba *mg*	KNO_3 *g*	Ba *mg*	Fehler %
1	2,574	1	$2,57_4$	± 0	1,544	1	$1,55_8$	+ 0,9
2	„	2	2,41	— 6	„	2	$1,54_4$	± 0
3	„	3	2,35	— 9	„	3	1,43	— 8
4	2,059	4	2,03	— 11	„	4	1,22	— 22

d) Bariumbestimmung aus saurer Lösung.

Die oben behandelte Beeinflussung verschiedener Salze muß man besonders dann berücksichtigen, wenn die ursprünglich gegebene Bariumlösung sauer ist. Dann muß diese neutralisiert werden und die dabei entstehenden Salze können, je nach ihrer Art und Menge, verschiedenen Einfluß auf die Genauigkeit und die Schnelligkeit der Methode ausüben.

Die Neutralisation selbst muß möglichst genau ausgeführt werden, weil einerseits die Löslichkeit der hier vorhandenen kleinen Mengen Bariumchromat auch in ganz schwach sauren Lösungen bedeutend ist, andererseits beim Zusatz eines größeren Überschusses an Ammoniak oder Lauge, wie schon erwähnt, Barium teilweise als Carbonat ausgefällt werden kann.

Ist die Lösung schwach sauer, so kann sie einfach mit Ammoniak neutralisiert werden, da Ammoniumsalze bis etwa 1 *g* noch keine besondere Verminderung der Genauigkeit verursachen. Zu diesem Zweck wird die Lösung mit verdünntem Ammoniak titriert. Als Indikator dient zweckmäßig ein Streifen Lackmuspapier, der in die Flüssigkeit eintaucht, wobei zu beachten ist, daß die Farbänderung mit möglichst kleinem Überschuß (2—3 Tropfen) erreicht werden soll. Dann wird mit Ammoniumchromat gefällt, über Nacht stehen gelassen, mit 2—3 *ccm* konz. Ammoniak versetzt usw.

Ist die Lösung stark salzsauer, so ist es zweckmäßiger, den größten Teil der Säure mit konz. Natriumhydroxydlösung zu neutralisieren (große Mengen NaCl stören die Bestimmung nicht!) und dann wie oben mit verdünntem Ammoniak oder verdünnter Natronlauge zu titrieren.

Vorteilhafter ist es jedoch — besonders beim Vorhandensein von größeren Mengen Salpetersäure —, die zu untersuchende Lösung vorher abzudampfen, um die Säure möglichst zu beseitigen, und dann, nach Wiederauflösen, die kleinen Säurereste mit Ammoniak zu neutralisieren usw.

II. Bestimmung von Barium neben Calcium.

Die oben angegebene Methode gestattet, ähnlich wie die betreffenden gravimetrischen und titrimetrischen Methoden, die Bestimmung von Barium neben bedeutend größeren Mengen von Calcium. Ein Stehen des Niederschlages über Nacht ist erforderlich.

Tabelle VII.
Bestimmung von Barium neben Calcium.

	a				b			
	Gegeben		Gefunden		Gegeben		Gefunden	
Nr.	Ba	Ca *)	Ba	Fehler	Ba	Ca **)	Ba	Fehler
	mg	*mg*	*mg*	%	*mg*	*mg*	*mg*	%
1	2,059	50	$2,05_4$	— 0,2	2,059	400	$2,05_0$	— 0,5
2	„	100	$2,08_8$	+ 1,3	„	600	$2,05_9$	± 0
3	„	150	$2,09_4$	+ 1,7	„	800	$2,03_2$	— 1,3
4	„	200	$2,03_2$	— 1,3	„	1000	$2,05_0$	— 0,5
5	„	300	$2,04_1$	— 0,9	„	1200	$2,07_7$	+ 0,9
6	„	400	1,94	— 5,7	„	1400	$2,11_0$	+ 2,5
7					„	1600	$2,12_0$	+ 3,0

*) Calcium als Nitrat. — **) Calcium als Chlorid.

Die Tabelle VIIa enthält die Ergebnisse einiger Versuche bei wachsendem Calciumgehalt (Calcium als Nitrat). Es ist ersichtlich, daß man noch gute Werte bei 300 *mg* Ca neben 2 *mg* Ba (Verhältnis 150:1) erhält. Beim Vorhandensein von größeren Calciummengen sind die Resultate zu niedrig, was seinen Grund in einer unvollständigen Fällung des Bariumchromats hat (was wieder durch eine Löslichkeitsbeeinflussung durch Calciumsalz erklärt werden könnte).

Wird Calcium als Chlorid zugesetzt, so kann seine Menge bedeutend größer sein; bei den in der Tabelle VIIb wiedergegebenen Versuchen ist die Bestimmung von etwa 2 *mg* Ba beim Vorhandensein von Calcium bis zu 1600 *mg* (Verhältnis 1:800) durchgeführt worden, ohne daß dabei eine Verkleinerung der beobachteten Werte eintrat.

Die Extinktionsänderung der Ammoniumchromatlösungen bei Anwesenheit von Calciumchlorid ist nach Tabelle III (S. 283) sehr klein.

Zusammenfassung.

Es wurde eine Methode zur Bestimmung kleiner Mengen Barium mitgeteilt, die auf dem Prinzip der „Restcolorimetrie" von Ammoniumchromatlösungen beruht. Sie gestattet, noch Mengen von etwa 1 *mg* Barium mit einer mittleren Genauigkeit von 1% zu bestimmen. Der Einfluß einiger Begleitstoffe wurde ebenfalls untersucht.

Sofia, Institut für analytische Chemie der Universität.

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, Apparate und Reagenzien.

Von
R. Fresenius. K. Fresenius.

Literatur. G. Wagner, Gasanalytisches Praktikum. VII. 119 Seiten mit 59 Abbildungen. Verlag von Franz Deuticke, Wien 1942. Preis brosch. RM. 5.—.

Das gasanalytische Praktikum soll den Studierenden der Chemie in die Gasanalyse einführen und ihm an Hand einer Reihe von Übungsbeispielen die erforderlichen Kenntnisse vermitteln. Im allgemeinen Teil wird zunächst ein historischer Überblick gegeben. In der Einleitung wird die Einteilung der gasanalytischen Methoden in gasabsorptiometrische, gasgravimetrische und gastitrimetrische Verfahren begründet. In kurzen Abschnitten werden sodann besprochen die Gasgesetze, die Probeentnahme von Gasen, die Aufbewahrungsgefäße, die Gase in Stahlflaschen, die Reduzierventile, die Mengenmessung strömender Gase, die Sperrflüssigkeiten, die Gasbüretten, die Schmiermittel für Hähne und Schliffe, die Gaspipetten, die allgemeinen Arbeitsvorgänge bei der Durchführung einer Gasanalyse und zum Schluß die Bunte-Bürette.

Im speziellen Teil werden nacheinander folgende Gase behandelt: Kohlendioxyd, Sauerstoff, Kohlenoxyd, Wasserstoff, Methan, Äthylen, Acetylen, Stickstoff, Stickoxyd, Schwefelwasserstoff und Schwefeldioxyd. Bei jedem dieser Gase werden zunächst die charakteristischen Daten angeführt; dann folgen der qualitative Nachweis und verschiedene Bestimmungsmethoden. An geeigneter Stelle sind Abschnitte über Kondensationsgasanalyse, Destillationsgasanalyse, Desorptionsgasanalyse und viele andere mehr eingefügt. Am Schluß finden sich Angaben über die Bestimmung von Wasserdampf, von Benzoldampf, von Quecksilberdampf in Gasen, über die Bestimmung der Edelgase und über die Mikrogasanalyse. Auf knappem Raum ist sehr viel Wissenswertes kurz und klar dargestellt. Das Buch, dem die Unterrichtserfahrung des Verfassers zugute gekommen ist, kann durchaus empfohlen werden. Es wird auch in der Praxis stehenden Chemikern unter Umständen von Nutzen sein.

H. Ulich, Kurzes Lehrbuch der physikalischen Chemie. Vierte, neu bearbeitete Auflage, XVI, 339 Seiten mit 84 Abbildungen. Verlag von Theodor Steinkopff, Dresden und Leipzig 1942. Preis geb. RM. 12.—.

Die jetzt vorliegende 4. Auflage dieses beliebten Lehrbuches unterscheidet sich von der 3. Auflage[1]) nur dadurch, daß an geeigneter Stelle eine kurze Besprechung des periodischen Systems aufgenommen und im Anhang die Antropoffsche Tabelle abgedruckt ist. Einer besonderen Empfehlung bedarf das Buch nicht; es genügt mitzuteilen, daß es wieder im Handel zu haben ist.

[1]) Vgl. diese Ztschrft. **123**, 350 (1942).

W. Hurka, Chemisches Praktikum für Mediziner. X, 93 Seiten. Springer-Verlag, Wien 1942. Preis brosch. RM. 3.60.

Das handliche Büchlein soll das Mitschreiben bei der Übungsvorlesung ersparen bzw. diese teilweise ersetzen. In dem einleitenden Abschnitt „Allgemeine Vorbemerkungen" finden sich einige ausgewählte kleine Unterabschnitte über das Wasser und die elektrolytische Dissoziation, über Säuren, Basen, Stärke der Säuren, Salze und Ampholyte, über das Massenwirkungsgesetz, die Eigendissoziation des Wassers, Salzhydrolyse, den p_H-Wert, über Puffer und über Oxydation und Reduktion. Im anorganischen Teil werden zunächst die wichtigsten Anionen behandelt, dann die wichtigsten Kationen, nach analytischen Gruppen geordnet. Daran schließen sich ein Analysengang zur Auffindung der Kationen und eine Anleitung zur Prüfung auf Anionen. Der organische Teil beschränkt sich auf kurze Angaben über die Elemente Kohlenstoff, Stickstoff, Schwefel, die Halogene in organischen Verbindungen, über Alkohole, Aldehyde, Ketone, Säuren, Benzol, Phenole, Salicylsäure, Nitroverbindungen und Amine. Der letzte große Abschnitt ist der quantitativen Analyse gewidmet, richtiger gesagt der Maßanalyse, denn er befaßt sich nur mit dieser. Nach einleitenden Bemerkungen über allgemeine Begriffsbildung, Normallösungen, Urtitersubstanzen, Faktor, Indikatoren und dergleichen befaßt er sich mit der Acidimetrie, Jodometrie und Manganometrie.

Dem Büchlein seines Mitarbeiters Hurka hat H. Lieb ein Geleitwort mit auf den Weg gegeben, das das Bedürfnis nach einer gedruckten Anleitung zu den chemischen Übungen der Mediziner begründet. Seinen Zweck, dem Mediziner die chemischen Reaktionen verständlich zu machen und die Durchführung der chemischen Übungen zu erleichtern, wird das Büchlein im Rahmen des Mediziner-Praktikums voll erfüllen.

Die Benennung der chemischen Verbindungen ist nach den Richtsätzen der internationalen Union für Chemie durchgeführt[1]).

R. Fresenius.

Ein neues Capillarviscosimeter beschreibt P. E. Raaschou[2]). Das Instrument (Abb. 29, S. 289) hat U-Form; die eine Seite bildet ein weites Glasrohr, die andere, die Capillarseite, ist durch die zylindrische Erweiterung in ein oberes und ein unteres Capillarrohr geteilt. Das weite Rohr hat eine Ringmarke a nahe dem unteren Ende und eine daran anschließende, nach abwärts gerichtete Millimetereinteilung. Ein Thermometer, dessen Quecksilbergefäß den gleichen Durchmesser (7,5 mm) wie der Stiel hat, ist axial in dem Rohr befestigt, indem es in einem Korkstopfen mit seitlichem Schlitz gleitet. Das Thermometer dient zum Teil dazu, die Temperatur des Musters zu messen und zum Teil, um die Höhe der Flüssigkeit vor Beginn der Messungen einzustellen. Das Capillarrohr hat eine weiße Marke I und zwei blaue Marken II und III. Gerade unter- und oberhalb der zylindrischen Erweiterung A sind noch zwei rote Marken IV und V angebracht.

---

[1]) Vgl. diese Ztschrft. **119**, 425 (1940). — [2]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **10**, 35 (1938).

Es ist zweckmäßig, das Viscosimeter in ein Metallgestell einzubauen, in dem es vor dem Zerbrechen geschützt ist. Das obere Ende der Capillare ist durch Schlauch und Dreiwegehahn mit einer Saugvorrichtung verbunden, so daß man eine Verbindung sowohl zwischen dem Viscosimeter und der freien Luft als auch zwischen Viscosimeter und Saugvorrichtung herstellen kann. — *Verfahren:* Man kann das Viscosimeter entweder für dünnflüssige (v zwischen 1,5 und 100 Centistokes) oder zähe Ölmuster (v von 100 bis zu 5000 Centistokes) benutzen. A. Dünnflüssige Muster führt man in das Viscosimeter ein, bis die Flüssigkeitsoberfläche im weiten Rohr etwa 5 *mm* unter der Marke a steht, bringt dann den Stopfen mit dem Thermometer in das weite Rohr ein und stellt das ganze Viscosimeter in ein Flüssigkeitsbad von der Temperatur, bei der die Bestimmung ausgeführt werden soll, so daß die Marke V an der Capillartubenseite etwas unter der Oberfläche der Badflüssigkeit steht. Hat das Muster dann die Prüfungstemperatur erreicht, so stellt man die Flüssigkeitsoberfläche im weiten Rohr mit Hilfe des Thermometers auf die Marke a ein. Handelt es sich nur um durchsichtige Flüssigkeiten, so kann man die Einstellung auf 0 durch Einstellen des Meniskus der Flüssigkeit in eine Ebene mit Marke a bewerkstelligen, was in diesem Fall auch geschehen kann, wenn man die Viscositätskonstante k_A bestimmt.

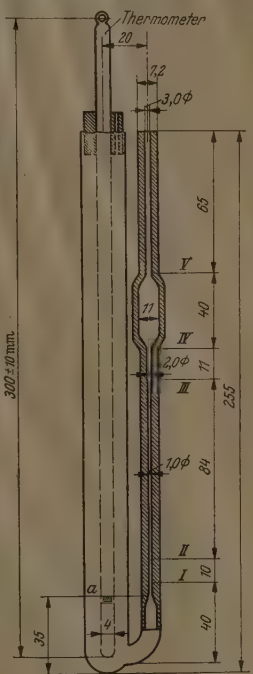


Abb. 29.

Man saugt dann das Muster auf die Capillarseite auf, bis die Flüssigkeit ein paar Millimeter über der Marke V steht, wenn der Dreiwegehahn nach der freien Luft hin offen steht, und bestimmt nun die Ausflußzeit von Marke V bis zu Marke IV (rote Marken) mittels der Stoppuhr. Da eine gewisse Zeit nötig ist, um das Gleichgewicht an der Grenzoberfläche zwischen Flüssigkeit und Viscosimeter zu erreichen, so wird man als Regel finden, daß die erste Bestimmung der Ausflußzeit leicht abweicht von den späteren Messungen. Wenn die Capillarrohrseite des Viscosimeters vor der Bestimmung trocken ist, muß man deshalb einmal bis zum höchsten Stand aufsaugen und wieder absinken lassen, ehe man zur Messung schreitet. Die kinematische Zähigkeit der Probe bei der Messungstemperatur ist dann $v = k_A . t$, wobei k_A die Kalibrierungskonstante ist, die man vorher entsprechend der oben angegebenen Methode mit einer Flüssigkeit von bekannter kinematischer Zähigkeit bestimmt hat. Da die Capillarwirkung im erweiterten zylindrischen Teil die gleiche ist wie in dem weiten Rohr mit dem Thermometer, so ist der Einfluß der

Capillarkräfte auf das Ergebnis während der ganzen Ausflußzeit ausgeschaltet. Die Frage der Korrektur für die Änderung der kinetischen Energie während des Ausfließens wird weiter unten behandelt. — B. Bei Flüssigkeiten mit entsprechend hoher Zähigkeit wird diese durch Einführung der Probe wie oben bei der Prüfungstemperatur bestimmt. Die Flüssigkeitsoberfläche wird mittels des Thermometers so eingestellt, daß der Meniskus, wenn die Flüssigkeitssäule fällt, bei Marke I an der Capillare stehen wird. Man saugt dann die Flüssigkeit in das untere Capillarrohr ein, bis die Oberfläche ein paar Millimeter über der Marke III steht, öffnet den Dreiwegehahn und bestimmt die Ausflußzeit von Marke III bis Marke II (blaue Marken). Die kinematische Zähigkeit ist dann $\nu = k_B \times t$, wobei k_B die Kalibrierungskonstante ist, die man nach der vorerwähnten Methode mit einer Flüssigkeit von bekannter kinematischer Viscosität ermittelt hat. Durch dieses Verfahren ist der Einfluß der Capillarwirkung auf das Ergebnis ausgeschaltet, da man von einem hängenden Niveau bei Marke I ausgeht, ehe die Prüfung beginnt und die Capillarwirkung während der Ausflußzeit gleichförmig bleibt. K. Fresenius.

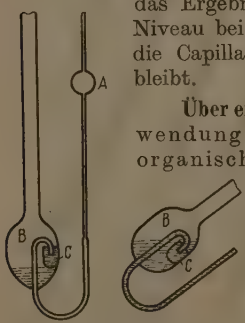


Abb. 30.

Über ein einfaches Überlaufviscosimeter und seine Verwendung bei der Bestimmung von Lösefähigkeiten organischer Flüssigkeiten für Celluloseester schreiben I. Sakurada und N. Saito[1]). Das neue Viscosimeter (Abb. 30) unterscheidet sich von dem Ostwald-Viscosimeter durch die Tasche C in der unteren Kugel B, die bewirkt, daß trotz wechselnder Menge der Einfüllflüssigkeit der Flüssigkeitsspiegel konstant bleibt. Vor der Messung hält man das Viscosimeter schräg saugt die Flüssigkeit in A hinauf und füllt die Tasche C wieder voll., Die Ausflußzeit wird genau wie beim gewöhnlichen Ostwald-Viscosimeter gemessen. Das Lösungs-, Verdünnungs- oder Fällungsmittel kann mittels einer Pipette direkt in B zugesetzt werden, wobei die Höhe der Flüssigkeitssäule unverändert bleibt. — Die Verfasser bringen Beispiele der viscosimetrischen Bestimmung der Lösungsstabilität von Celluloselösungen, aus denen die Brauchbarkeit des neuen Viscosimeters ersichtlich ist. K. Fresenius.

II. Chemische Analyse anorganischer Stoffe.

Von

R. Fresenius. Edith Kroupa.

Literatur. R. Fresenius und A. Gehring unter Mitarbeit von O. Fuchs und Marianne Vulpius, Einführung in die qualitative chemische Analyse, VIII, 207 Seiten mit 4 Abbildungen. Verlag von Friedrich Vieweg & Sohn, Braunschweig 1942, Preis geb. RM. 11.—.

[1]) Kolloidztschrft. 81, 208 (1937).

„Die vorliegende Einführung in die qualitative chemische Analyse" — so heißt es im Vorwort — „beschränkt bewußt den Umfang der Arbeiten in der Weise, daß sie in einem ganztägigen Praktikum neben den üblichen Vorlesungen im ersten Semester erledigt werden können. Ebenso werden analytisch wichtige Vorstellungen und Angaben, die in den Vorlesungen erst später erörtert werden, nur in einfacher Weise entwickelt oder beschrieben, damit die Benutzer in der Lage sind, die vorzunehmenden Arbeiten zu verstehen. Es wird dabei vorausgesetzt, daß durch Vorlesungen oder Seminare oder durch die tägliche Aussprache mit dem Lehrkörper die allgemeinen Grundbegriffe der Chemie geklärt und bekanntgemacht werden, so daß die „Einführung" sich auf die analytisch wichtigen Erkenntnisse beschränken kann.

Allen Studierenden, die eine Vertiefung ihrer Kenntnisse anstreben oder im Einzelfall eine bestimmte Aufklärung suchen, wird empfohlen, auf ein größeres Lehrbuch der qualitativen Chemie zurückzugreifen. Erwähnt sei vor allem in dieser Hinsicht die Anleitung zur qualitativen chemischen Analyse von C. Remigius Fresenius, aus der diese Einführung entwickelt worden ist[1]). Ferner sei in diesem Zusammenhang aufmerksam gemacht auf den qualitativen Teil[2]) des Handbuches der analytischen Chemie, das von R. Fresenius und G. Jander herausgegeben wird.

Wie erwähnt, sind wir in dieser Schrift weitgehend dem bewährten Analysengang von C. R. Fresenius gefolgt. In der letzten Zeit ist jedoch erkannt worden, daß ein weiterer Ausbau der qualitativen Analyse bei den Trennungsreaktionen, nicht bei den Nachweisreaktionen zu erfolgen hat. Aus diesem Grunde haben wir außerdem im Anhang die von W. Fischer, W. Dietz, K. Brünger und H. Grieneisen[3]) sorgfältig ausgearbeitete Methode der Trennung der Ammoniumsulfidgruppe für die von uns besprochenen Ionen ausführlich mitgeteilt, um den Benutzern des Buches auch die Anwendung dieses Verfahrens zu ermöglichen."

Jeder Leser wird es begreifen, daß ich mich auf diese Ausführungen des Vorwortes beschränke. Vielleicht darf ich aber noch anführen, daß sich die Einführung beim praktischen Unterricht im Laboratorium Fresenius durchaus bewährt hat.

Chemiker-Fachausschuß des Metall und Erz e. V., Gesellschaft für Erzbergbau, Metallhüttenwesen und Metallkunde im NSBDT, Analyse der Metalle. Erster Band: Schiedsverfahren. VIII, 506 Seiten mit 25 Abbildungen. Springer-Verlag, Berlin 1942. Preis geb. RM. 24.—.

Als der Chemiker-Fachausschuß der Gesellschaft Deutscher Metallhütten- und Bergleute (heute: Metall und Erz e. V.) vor mehr als 20 Jahren gegründet wurde, sah er seine wesentlichste Aufgabe darin, Methoden für Schiedsanalysen und kontradiktorisches Arbeiten

[1]) 17. Auflage. Verlag von Friedrich Vieweg & Sohn, Braunschweig (1919). — [2]) Erscheint demnächst im Springer-Verlag, Berlin. — [3]) Vgl. diese Ztschrft. 108, 45, 46 (1937).

bei der Untersuchung von Erzen, Metallen und Hüttenprodukten zu sammeln, zu sichten und nachzuprüfen. Schon im Jahre 1924 konnte der erste Teil seiner Methoden-Sammlung als „Mitteilungen des Chemiker-Fachausschusses" herausgebracht werden[1]). Der zweite Teil erschien unter dem Titel „Ausgewählte Methoden für Schiedsanalysen und kontradiktorisches Arbeiten bei der Untersuchung von Erzen, Metallen und sonstigen Hüttenprodukten" 2 Jahre später[2]), die zweite Auflage beider Teile[3]) der „Ausgewählten Methoden" im Jahre 1931. Da seitdem die Verwendung von Leichtmetallen, von Metallen höchster Reinheit und von seltenen Metallen als Legierungsbestandteilen außerordentlich zugenommen hat und an die Untersuchungsmethoden für diese Materialien von Wissenschaft und Technik sowie vom Fachnormenausschuß für Metalle höhere Ansprüche gestellt worden sind, hat der Chemiker-Fachausschuß des Metall und Erz e. V. beschlossen, ein neues, umfassenderes Werk unter dem Titel „Analyse der Metalle" herauszugeben, dessen erster Band „Schiedsverfahren" jetzt vorliegt. Ein in Vorbereitung befindlicher zweiter Band ist den Betriebsverfahren gewidmet.

Die „Schiedsverfahren" bringen in dem kurzen einleitenden Kapitel Begriffsbestimmung und allgemeine Richtlinien für Schiedsanalysen und behandeln in den folgenden 29 Kapiteln folgende Elemente, die alphabetisch geordnet sind: Aluminium, Antimon, Arsen, Beryllium, Blei, Bor, Cadmium, Cer und Thorium, Chrom, Edelmetalle, Kobalt, Kupfer, Magnesium, Mangan, Molybdän, Nickel, Quecksilber, Selen und Tellur, Silicium, Tantal und Niob, Thallium, Titan, Uran, Vanadium, Wismut, Wolfram, Zink, Zinn, Zirkonium. In jedem einzelnen Kapitel werden zunächst die verschiedenen Bestimmungsverfahren besprochen. Dann wird auf die Untersuchung von Erzen und Erzeugnissen eingegangen. Für die einzelnen Verfahren werden erprobte, sorgfältig ausgearbeitete Arbeitsvorschriften gegeben, nach denen der erfahrene Analytiker ohne weiteres arbeiten kann.

Das Werk, das allen Metallanalytikern hochwillkommen sein wird, ist eine rühmenswerte Gemeinschaftsarbeit. Die Mitglieder des Chemiker-Fachausschusses, die als Bearbeiter der einzelnen Kapitel genannt werden, sind namhafte Analytiker, die auf dem von ihnen behandelten Gebiet besondere Erfahrungen besitzen. Die gute äußere Ausstattung des Buches ist besonders hervorzuheben.

R. Strebinger, Praktikum der quantitativen chemischen Analyse. I. Teil, Gewichtsanalyse, Elektroanalyse, Gasanalyse. Dritte vermehrte und verbesserte Auflage. VIII, 120 Seiten mit 35 Abbildungen. Verlag von Franz Deuticke, Wien 1942. Preis brosch. RM. 2.80.

Vier Jahre nach dem Erscheinen der ersten Auflage dieses vorzüglichen Leitfadens, die an dieser Stelle besprochen worden ist[4]), erschien

[1]) Vgl. diese Ztschrft. **65**, 64 (1924/25). — [2]) Vgl. diese Ztschrft. **68**, 56 (1926). — [3]) Vgl. diese Ztschrft. **87**, 211 (1932). — [4]) Vgl. diese Ztschrft. **106**, 200 (1936).

als unveränderter Abdruck der ersten die zweite Auflage. Jetzt, nach weiteren zwei Jahren, liegt die dritte, vermehrte und verbesserte Auflage vor, die um eine Reihe neuerer und erprobter Verfahren bereichert worden ist. Die geschickte Auswahl der Übungsbeispiele gibt dem Studierenden, der nach dem Leitfaden arbeitet, die Möglichkeit, sich mit den häufigsten Operationen der Gewichtsanalyse vertraut zu machen. Die Tabellen der wichtigsten Reagenzien und einiger oft verwendeter Indikatoren mit Angabe der Konzentration sind neu aufgenommen worden. Die neue Auflage des Strebingerschen Praktikums darf einer guten Aufnahme sicher sein. R. Fresenius.

Die mikrogravimetrische Trennung von Nickel und Uran, die anläßlich der Analyse schwach radioaktiver Minerale zwecks geologischer Zeitmessung erforderlich wurde, ist Gegenstand einer Arbeit von Edith Kroupa[1]). Nachdem sich ein Trennungsverfahren durch Fällung des Nickels in ammoniakalischem Medium mit alkoholischer Dimethylglyoximlösung bei Gegenwart von Ammoniumcarbonat als nicht genügend genau erwiesen hatte, wurde folgender Arbeitsgang festgelegt:

Die beide Metalle als Nitrate enthaltende Lösung wird zur Entfernung der überschüssigen Säure in einem samt Porzellanfilterstäbchen bei 120° zur Gewichtskonstanz gewogenen Berliner Porzellantiegel „C 1" (mit außen glasiertem Boden) zur Trockne verdampft, worauf der Rückstand mit 1 Tropfen im Verhältnis 1:1 verdünnter Salpetersäure und je nach der vorhandenen Nickelmenge mit 5—10 *ccm* Wasser aufgenommen wird. Man erwärmt kurz auf dem Wasserbad und tropft aus einer Capillarpipette die in bezug auf das vorhandene Nickel 6fache Menge Dimethylglyoxim (in Form einer alkoholischen 1%igen Lösung) zu, wobei man die Flüssigkeit durch Schwenken des Tiegels in kreisender Bewegung erhält. 1 *ccm* Reagenslösung reicht zur Fällung von 1,6—1,7 *mg* Nickel. Mengen unter 0,5 *mg* werden mit etwas größerem Reagensüberschuß (7- bis 8fache Gewichtsmenge an Dimethylglyoxim) gefällt. Nach Zugabe von 0,5—1 *ccm* einer 50%igen, mit Ammoniak annähernd neutralisierten Ammoniumacetatlösung filtriert man sofort mit Hilfe des mitgewogenen Porzellanfilterstäbchens, wäscht 3mal mit je 0,5 *ccm* heißem Wasser und 3mal mit je 0,5 *ccm* warmem 25%igen Alkohol nach, trocknet den Niederschlag auf dem Wasserbad vor und bringt den Tiegel schließlich in einen auf 120° gehaltenen Trockenschrank, nachdem man ihn wie üblich außen (das Filterstäbchen am oberen Schaftende) abgewischt hat.

Das uranhaltige Filtrat wird in einem gewöhnlichen Platintiegel (etwa 30 *ccm* Fassungsraum) auf dem Wasserbad unter anfänglichem Wasserzusatz vorsichtig zur Trockne verdampft und der Rückstand nach Verglühen in 0,5 *ccm* Salpetersäure (1:1) gelöst. Nach neuerlichem Eindampfen zur Trockne nimmt man mit 1 Tropfen Eisessig und 0,5 *ccm* heißem Wasser auf, saugt die Lösung unter mehrmaligem Nachspülen mit je 0,5 *ccm* heißem Wasser (einmaliger Zusatz von 1 Tropfen Eisessig) durch

[1]) Mikrochim. Acta 3, 306 (1938).

ein nicht gewogenes Platinfilterstäbchen in einen Platintiegel hoher Form von 20 *ccm* Inhalt und 10—11 *g* Gewicht, der samt einem Platinfilterstäbchen bei 950—1000° zur Gewichtskonstanz gebracht worden ist. (Hierdurch werden im Lauf einer Mineralanalyse etwa angesammelte Spuren an Kieselsäure und Fremdmetallen weitgehend abgetrennt.) Man setzt 2 Tropfen im Verhältnis 1:1 verdünntes Ammoniak und 0,5 *ccm* der erwähnten 50%igen Ammoniumacetatlösung zu, erwärmt etwa 5 Min. auf dem Wasserbad und setzt unter kreisendem Schütteln des Tiegels tropfenweise das Dreifache der theoretisch erforderlichen Menge an 4%iger 8-Oxychinolinlösung in 8%iger[1]) Essigsäure sowie zur Neutralisation des Essigsäureüberschusses noch 2—4 Tropfen im Verhältnis 1:1 verdünntes Ammoniak zu. Nach 10 Min. langem Erwärmen auf ganz schwach siedendem Wasserbad läßt man ½ Stde. absitzen, filtriert durch das mitgewogene Platinfilterstäbchen und wäscht 4- bis 5mal mit je 0,5—1 *ccm* heißem Wasser. Der Niederschlag wird kurz auf dem Wasserbad und dann im Trockenschrank getrocknet und nach Abwischen des Tiegels im elektrischen Ofen langsam zu U_3O_8 verglüht (auch ohne Oxalsäurezusatz keine Verluste!).

Die durch Trocknen des Oxychinolats nach Fällung im Platintiegel erhaltenen Uranwerte fallen etwa 1—2% zu hoch aus. Da hingegen wegen der bei der Dimethylglyoximfällung zum Uran gelangenden Nickelmengen (bei über 2,5 *mg* Ni bis zu 1% davon) das den Fehler verkleinernde Verglühen des Oxychinolatniederschlages (Vermeidung der Vergrößerung des Fehlers durch den Oxychinolatfaktor und die geringe Flüchtigkeit des Nickels beim Verglühen) unerläßlich ist, wurde die Fällung trotzdem im Platintiegel und nicht im Jenaer Mikrofilterbecher ausgeführt und auf die Wägung als Oxychinolat verzichtet. Bei Anwesenheit von über 2 bis 2,5 *mg* Nickel (die in schwach radioaktiven Mineralien vorkommenden Nickelmengen sind niemals so groß) wird im Filtrat der Dimethylglyoximfällung nach Glühen des Eindampfrückstandes das Nickel neuerlich ausgefällt, wobei aber wegen der Flüchtigkeit des Nickels beim Verglühen nur mehr die nachfolgende Uranbestimmung als genau zu betrachten ist. Mit dieser Einschränkung erscheint die Methode, die für Mengenverhältnisse von Nickel zu Uran wie 1 zu 9 bis 10 zu 1 geprüft wurde, allgemein brauchbar. Die bei Analyse radioaktiver Minerale sich ergebende Frage der Abtrennung von Vanadin, Zink und Nickel vom Uran wird vermutlich durch Abscheidung des Vanadins mit Kupferron, Abtrennung des Zinks als Sulfid und Fällung des Nickels in der beschriebenen Weise gelöst werden können. Edith Kroupa.

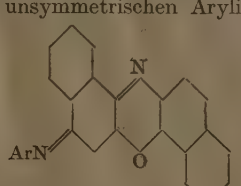
Ein mikrochemischer Nachweis von Europium in Gemischen seltener Erden, der auf der Reduzierbarkeit des Europiums zur zweiwertigen Stufe beruht, wird von G. Beck[2]) beschrieben. Die genannte niedrige Oxydationsstufe des Europiums (übrigens die beständigste dieser Verbindungsart, die auch an Samarium und Ytterbium aufgefunden wurde) kann durch die Reduktionsprobe gegenüber Kakothelin, das auch durch

[1]) Volumprozente. — [2]) Mikrochim. Acta **3**, 141 (1938).

die niedrigen Oxydationsstufen von Titan, Zinn, Vanadin, Niob, Molybdän, Wolfram, Uran und Rhenium zu einem violetten Farbstoff reduziert wird[1]), nachgewiesen werden, wobei die violette Farbe bei längerer Dauer der Reduktion bald verschwindet. Alle anderen seltenen Erden in genügend reiner Form geben die Reaktion nicht. Auch Ytterbium zeigt nach Reduktion mit Zink und Salzsäure bei Zugabe von Kakothelin keine Violettfärbung, und selbst wenn letzteres schon zu Anfang zugefügt wird, ist die Reaktion nicht deutlich. Wahrscheinlich hängt dies damit zusammen, daß das sehr unbeständige 2wertige Ytterbium in stark saurer Lösung sofort unter Wasserstoffentwicklung in die 3wertige Stufe übergeht. Die Erfassungsgrenze für den Nachweis des Europiums liegt bei 3 γ/ccm, wenn man die Reduktion mit Zink und Salzsäure in Gegenwart von Kakothelin durchführt, und der Verfasser konnte mit Hilfe dieser Reaktion in fast allen üblichen Handelspräparaten der Ceriterdengruppe mindestens Spuren an Europium nachweisen. Da EuropiumII-sulfat mit Barit isomorph ist, wurde ein Schwerspat von Trachsellauenen (Lauterbrunnental) auf Europium untersucht, indem man das fein gepulverte Mineral mit 3%iger Sodalösung kochte, den Rückstand nach Auswaschen mit Salzsäure extrahierte und die Lösung mit Ammoniak fällte. Nach Kochen des durch EisenIII-hydroxyd gelb gefärbten Niederschlages mit Natriumhydroxyd zwecks Entfernung von Aluminium, Vanadin, Molybdän, Niob, Wolfram und Rhenium wurde der Rückstand schließlich mit Salzsäure eben in Lösung gebracht. Die mit Oxalsäure erhaltene geringe Fällung gab nach Glühen und Lösen in Salzsäure mit Zink und Kakothelin schöne Violettfärbung, und da Titan und Zinn nicht anwesend waren, war der Beweis für die Gegenwart von Europium erbracht. Aus 2,6 *kg* Barit wurden denn auch 20 *mg* Europiumoxyd erhalten.

Edith Kroupa.

Ein colorimetrisches Verfahren zur Auffindung kleiner Mengen Salpetersäure wird von R. Lantz[2]) veröffentlicht. Die Reaktion beruht auf dem Verhalten der unsymmetrischen Arylimino-8-dinaphthoxazine



(Ar = Phenyl- oder β-Naphthylgruppe) in konzentriert schwefelsaurer Lösung, die bei Gegenwart von Salpetersäure einen Farbumschlag von Violett nach Grün zeigen und auf diese Weise geringste Mengen dieser Säure erkennen lassen. Zur Durchführung des Nachweises bereitet man eine Lösung von 0,2 *g* Oxazin in 1000 *g* reiner, etwa 93%iger Schwefelsäure, bringt einen großen Tropfen davon neben einen Tropfen der

[1]) G. Beck, Mikrochim. Acta 2, 287, 288 (1937). — [2]) Bull. Soc. chim. de France [5] 6, 279 (1939).

auf Salpetersäure zu prüfenden schwefelsauren Lösung auf einen Teller (Tüpfelplatte) und mischt vorsichtig durch langsames Einführen des letzteren Tropfens in den ersteren. Auch der Nachweis von Salpetersäure in wäßriger Lösung ist möglich, wenn man diese vorher mit Schwefelsäure mischt oder nach und nach in einen verhältnismäßig großen Überschuß an schwefelsaurer Reagenslösung einträgt. 0,05 *g* Salpetersäure in 1000 *g* Schwefelsäure geben noch eine sehr deutliche positive Reaktion und mit einem auf das 10fache verdünnten Reagens, d. h. bei einem Gehalt von 0,02 *g* Oxazin je 1000 *g* Schwefelsäure kann bis $^1/_{10}$ der genannten Konzentration an Salpetersäure nachgewiesen werden. Edith Kroupa.

III. Chemische Analyse organischer Stoffe.

Von

R. Fresenius. P. Kainrath.

Literatur. K. Bernhauer, Einführung in die organisch-chemische Laboratoriumstechnik. Zweite, völlig neu bearbeitete und vermehrte Auflage, X, 170 Seiten mit 88 Abbildungen. Springer-Verlag, Wien 1942. Preis brosch. RM. 4.80.

Die zweite Auflage dieser nützlichen Anleitung[1]) ist völlig neu bearbeitet und erweitert worden. Die Einleitung bringt eine Charakteristik der organisch-chemischen Reaktionen und Operationen, dann werden die chemischen Operationen im allgemeinen behandelt und hierauf Methoden und Operationen zur Isolierung und Reinigung organischer Substanzen. Der Anhang enthält Bemerkungen über die Eigenschaften von Geräten und Hilfsmitteln, über die Handhabung ätzender, giftiger und leicht brennbarer chemischer Stoffe, über allgemeine Laboratoriumseinrichtungen und -anordnungen und gibt nützliche Winke für die Protokollführung von Versuchen.

Das Buch wird nicht nur dem Chemie-Studierenden als Hilfsmittel willkommen sein, auch der in der Praxis stehende Fachgenosse wird es gerne zur Hand nehmen, um sich über Einzelheiten zu unterrichten.

R. Fresenius.

2. Qualitative und quantitative Analyse.

Kohlenhydrate. Die Analyse von Zuckergemischen, die Dextrose, Lävulose, Maltose und Lactose enthalten, kann nach F. W. Zerban und L. Sattler[2]) durch Bestimmung des Gesamtreduktionsvermögens mit Fehlingscher Lösung, der Monosaccharide nach G. Steinhoff[3]), des scheinbaren Lävulosegehaltes nach R. F. Jackson und J. A. Mathews[4]) und durch direkte Bestimmung der Lactose durch Oxydation zu Muconsäure oder durch Reduktion einer Kupfersalzlösung vorgenommen werden, nachdem die anderen Zucker fermentativ entfernt worden sind. Die vier Gleichungen erlauben die

[1]) Vgl. diese Ztschrft. **101**, 203 (1935). — [2]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **10**, 669 (1938). — [3]) Ztschrft. f. Spiritus-Ind. **56**, 64 (1933). — [4]) Bureau Standards Journ. Research Paper **8**, 403 (1932).

Berechnung der einzelnen Werte, wobei der Maltosegehalt mit dem größten Fehler behaftet erscheint, da er lediglich als Differenz erhalten wird. Da auch Maltose und Lactose ein geringes Reduktionsvermögen sowohl auf das Reagens von Steinhoff als auch auf das von Jackson und Mathews ausüben, müssen entsprechende Korrekturen angebracht werden.

Für das Gesamtreduktionsvermögen von Zuckergemischen gelten ähnliche Beziehungen wie für die spezifische Drehung, d. h. die durch a *mg* Invertzucker reduzierte Kupfermenge ist gleich der Hälfte der durch a *mg* Dextrose plus der Hälfte der durch a *mg* Lävulose reduzierten Kupfermenge. Entsprechend erhält man für ein Gemisch aus 50 *mg* Dextrose und 150 *mg* Lävulose ¼ Kupfer, reduziert durch 200 *mg* Glucose, plus ¾ des durch 200 *mg* Fructose ausgeschiedenen Kupfers. Wenn jedoch das Reduktionsvermögen der beiden Zucker sehr verschieden ist, so gilt diese Beziehung nur ungenau; in diesem Fall müssen Korrekturen angebracht werden. Die Verfasser haben diese Faktoren in Tabellen zusammengestellt. Sie lassen die Möglichkeit offen, daß das Reduktionsvermögen von Maltose und Lactose nur durch Verunreinigungen verursacht wird. Einstweilen müssen aber noch Korrekturen angebracht werden, da dies nicht bewiesen ist.

Arbeitsvorschriften: a) Bestimmung der Lactose. Die Probe wird in einem 500 *ccm*-Meßkolben mit einer dünnen Suspension von 35 *g* Preßhefe, 0,5 *g* Ammoniumsulfat und 0,2 *g* Natriumhydrogensulfit in Wasser übergossen. Man verdünnt auf 400 *ccm* und verschließt mit einem Gasableitungsrohr, dessen Mündung 1 *cm* tief in Wasser eintaucht. Dann läßt man 4 Stdn. bei 30° im Thermostaten stehen und schüttelt von Zeit zu Zeit um. Nach Zusatz von 15 *ccm* einer 20%igen neutralen Bleiacetatlösung füllt man bei 20° bis zur Marke auf. Es wird mit 1 *g* Tierkohle geschüttelt und durch ein trockenes Faltenfilter filtriert. Die ersten Teile des Filtrats verwirft man, dann fängt man genau 200 *ccm* in einem trockenen Meßkolben auf, der Marken bei 200 und 220 *ccm* besitzt. Nach Zusatz von 15 *ccm* einer Lösung von 7 *g* krystallisiertem sekundärem Natriumphosphat und 3 *g* krystallisiertem Kaliumoxalat in 100 *ccm* Wasser füllt man auf 220 *ccm* auf, schüttelt wieder mit 0,5 *g* Tierkohle und filtriert von neuem. Im Filtrat wird die Lactose nach einer der üblichen Methoden bestimmt. Zur Kontrolle soll eine Bestimmung mit annähernd der gleichen Menge Lactose allein oder im Gemisch mit anderen Zuckern ausgeführt werden.

b) Die Bestimmung der scheinbaren Lävulose geschieht genau nach Jackson und Mathews[1]), aber unter Berücksichtigung des Reduktionsvermögens von Maltose und Lactose (26 *mg* Maltose und 25,6 *mg* Lactose entsprechen je 1 *mg* Lävulose, während

c) die Bestimmung von Dextrose + Lävulose nach Steinhoff[1]) etwas abgeändert wurde. Erforderliche Reagenzien sind:

1. 500 *g* krystallisiertes Natriumacetat, zum Liter gelöst;
2. 2 n-Schwefelsäure;

[1]) a. a. O.

3. Kaliumjodid-Jodatlösung, erhältlich durch Lösen von 5,4 *g* Kaliumjodat, 60 *g* Kaliumjodid und 0,25 *g* Natriumhydroxyd zum Liter;
4. eine gesättigte Kaliumoxalatlösung (165 *g* Kaliumoxalat unter Erwärmen in 500 *ccm* Wasser lösen und abkühlen lassen);
5. 0,1 n-Natriumthiosulfatlösung und
6. eine Kupfersulfatlösung (Fehling I) nach den Angaben der „Association of Official Agricultural Chemists"[1]).

In einen 250 *ccm*-Weithals-Erlenmeyerkolben pipettiert man 10 *ccm* der Kupfersulfatlösung und 20 *ccm* Natriumacetatlösung und versetzt mit einer gemessenen Menge der Zuckerlösung, die man so wählt, daß der Thiosulfatverbrauch in den Grenzen der Tabellen liegt (siehe Original), um später die Korrektur zu ermöglichen. Man verdünnt auf 50 *ccm* und verschließt mit einem Gummistopfen, der ein Bunsenventil trägt. Es wird genau 20 Min. im lebhaft siedenden Wasserbad erwärmt und anschließend in fließendem Wasser gekühlt, wobei man von Zeit zu Zeit das Bunsenventil öffnet, um das Kochen zu verhindern. Nach Zugabe von 25 *ccm* Jodid-Jodatlösung, 40 *ccm* 2 n-Schwefelsäure und 20 *ccm* Oxalatlösung wird unter Schwenken der Niederschlag völlig gelöst und das überschüssige Jod zurücktitriert. Die Differenz gegen den Verbrauch einer Bestimmung mit Wasser statt Zuckerlösung ist ein Maß für das gefällte Cuprooxyd. Es werden noch einige Vorsichtsmaßregeln erörtert, die nötig sind, um einwandfreie Ergebnisse zu erzielen.

d) Die Bestimmung der gesamten reduzierenden Zucker erfolgt mit je 10 *ccm* Fehlingscher Lösung I und II[1]). Im übrigen verfährt man wie zuvor, doch säuert man nur mit 25 *ccm* Schwefelsäure an.

Für die Berechnung dient ein Näherungsverfahren, dessen Prinzip darin besteht, daß zunächst nach den einfachen Gleichungen gerechnet wird. Auf die Ergebnisse werden die den einzelnen Tabellen entnommenen Korrekturen angewendet. Dieses Verfahren wird fortgesetzt, bis eine weitere Annäherung keine nennenswerte Änderung mehr ergibt. Einzelheiten darüber können dem Original entnommen werden.

In Ergänzung früherer Arbeiten teilt N. Bengtsson[2]) mit, daß die Bestimmung der Pentosane in nitrit- und nitrathaltigen Proben schon bei nur 1,5 *mg* Nitrat zu niedrige Werte liefert. Dieser Fehler wird vermieden, wenn die Nitrite und Nitrate zuvor mit Wasser ausgewaschen werden. Früher mitgeteilte Werte für die Pentosanzersetzung in Gerstensubstanz bei Gegenwart von Ammoniumsulfat sind zu hoch; sie betragen nach 3 Jahren nur 70—76%. P. Kainrath.

Alkohole. Eine einfache Bestimmung von Wasser in Alkohol beruht nach H. G. Botset[3]) auf der Tatsache, daß in Gegenwart von Kerosin, Tetrachlorkohlenstoff, Xylol usw. Wasser und Alkohol nur teilweise mischbar sind. Mischt man je 10 *ccm* Alkohol und Tetrachlorkohlenstoff, so kann man bei 25° 2,03 *ccm* Wasser zusetzen, bis eine Trübung auftritt. Enthält der Alkohol schon vorher Wasser, so ist die noch

[1]) Official and Tentative Methods of Analysis, 4. Aufl., S. 477 (1935). — [2]) Lantbruks-Högskolans Ann. **3**, 169 (1936); durch Chem. Zentrbl. **108**, I, 4284 (1937). — [3]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **10**, 517 (1938).

hinzuzusetzende Menge entsprechend geringer. Da in 10 *ccm* der Probe jedoch weniger als 10 *ccm* Alkohol enthalten sind, ist der Wassergehalt etwas geringer, als der Differenz zwischen dem gefundenen Wert und 2,03 entspricht. An Hand einer Eichkurve, die auf Grund von Titrationen von Alkoholproben mit verschiedenem, aber bekanntem Wassergehalt aufgestellt wird, können leicht die Titrationswerte für die verschiedensten Konzentrationen von Wasser in Alkohol gefunden werden. Als Abscisse trägt man das zur Titration jeweils erforderliche Wasser, als Ordinate den Wassergehalt des untersuchten Alkohols auf. Zur Titration verwendet man eine in 0,05 *ccm* geteilte 10 *ccm*-Bürette. Wegen der starken Temperaturabhängigkeit wird je eine Kurve für 20, 25 und 30° ermittelt; durch Interpolation erhält man die Werte für die jeweilige Temperatur. Die Genauigkeit beträgt 2%. Das Verfahren kann sinngemäß auf alle sich ähnlich verhaltenden Gemische angewendet werden.

Die Unterscheidung und Charakterisierung von Normal- und Isopropylalkohol durch QuecksilberII-sulfat ist nach neueren Untersuchungen von G. Denigès[1]) nicht auf eine bloße Anlagerung von Isopropylalkohol an QuecksilberII-sulfat zurückzuführen, sondern es kommt zunächst zur Bildung von Aceton, das seinerseits mit überschüssigem QuecksilberII-sulfat einen weißen Niederschlag gibt. Unter dem Mikroskop bei 400facher Vergrößerung sehen die stark lichtbrechenden Krystalle wie Schimmel oder Bierhefe aus. Zur Ausführung bringt man in ein Reagensglas zu 2 *ccm* Reagens 4 Tropfen des Alkohols. Nach 1½ Min. im kochenden Wasserbad erscheint ein weißer Niederschlag. Durch Zusatz von überschüssigem Ammoniak entsteht eine Braunfärbung, die das gebildete QuecksilberI-salz anzeigt. Unter denselben Bedingungen gibt Normal-Propylalkohol erst nach 4—5 Min. leichte Gelbfärbung. Bei längerem Erwärmen bilden sich Nadeln.

Setzt man aber vor dem Erwärmen 2—3 Tropfen Brom zu, so entsteht aus Isopropylalkohol schon nach 30—40 Sek. der weiße Niederschlag, der jedoch durch Ammoniak nicht gebräunt wird, da kein QuecksilberI-salz entstanden ist. Bei Normal-Propylalkohol bewirkt aber Bromzusatz keine Änderung der Reaktion.

F. A. Karnatz und F. C. Whitmore[2]) fanden in Sharples Diäthylcarbinol Methyl-isopropylcarbinol bei dem Bestreben, aus käuflichem Diäthylcarbinol der Sharples Solvents Corporation reines Pentanol-(3) zu erhalten. Durch mehrfache Destillation in einer Kolonne wurde eine Fraktion vom Siedepunkt 111,5°/732 *mm*, $n_D^{20} = 1{,}4096$ erhalten, die das α-Naphthylurethan des Methyl-isopropylcarbinols (Schmelz- und Mischschmelzpunkt 108—110°) gab. Das beweist, daß die Hydrolyse des 3-Chlor-2-methyl-butans nicht unter vollständiger Umlagerung verläuft. Die Rückverwandlung des Methyl-isopropylcarbinols in das Chlorid gibt jedoch, auch unter den mildesten Bedingungen, 2-Chlor-2-methyl-butan. P. Kainrath.

---

[1]) Bull. Trav. Soc. pharm. Bordeaux **76**, 72 (1938). — [2]) Journ. Americ. Chem. Soc. **60**, 3082 (1938).

Ester. Der 13. Bericht des Essential Oil Sub-Committee im Analytical Methods Committee[1]) gibt eine Vorschrift zur Bestimmung von Estern.

Erforderliche Reagenzien: 1. Alkohol von 90 Vol.-%; 2. alkoholische 0,1 n-Kalilauge, hergestellt durch Verdünnen von alkoholischer 0,5 n-Kalilauge mit Alkohol und Stellen mit 0,1 n-Salzsäure gegen Phenolphthalein; 3. alkoholische 0,5 n-Kalilauge (33 *g* Kaliumhydroxyd p. a. werden in 1 *l* 95%igem Alkohol gelöst; die Lösung wird filtriert); 4. 0,5 n-Schwefel- oder Salzsäure und 5. eine 0,2%ige Lösung von Phenolphthalein in 60%igem Alkohol.

Arbeitsvorschrift: 2 *g* des Öles werden in den Verseifungskolben eingewogen. Nach Zusatz von 5 *ccm* neutralem, ausgekochtem Alkohol wird durch Titration mit alkoholischer 0,1 n-Kalilauge die freie Säure bestimmt, wobei man 0,2 *ccm* Phenolphthaleinlösung als Indikator verwendet. Nach Zusatz von 20 *ccm* alkoholischer 0,5 n-Kalilauge kocht man 1 Stde. unter Rückfluß, worauf man unverzüglich mit 0,5 n-Säure den Überschuß an Lauge zurücktitriert; als Indikator setzt man 0,5 *ccm* Phenolphthaleinlösung zu. Gleichzeitig wird unter den gleichen Bedingungen eine Leerbestimmung ausgeführt. Die Differenz beider Titrationen gibt unter Berücksichtigung des Faktors den Prozentgehalt an Ester an. Für die wichtigsten Ester werden die Faktoren mitgeteilt.

Bei Wintergrün- und „sweet-birch"-Öl werden die freien Säuren in einer gesonderten Probe bestimmt, indem man 5 *g* mit 20 *ccm* Wasser schüttelt und mit 0,1 n-Natronlauge gegen Phenolrot titriert. Zur Verseifung wird die Probe 1,5 Stdn. gekocht.

Eine energische Verseifungsmethode für schwer verseifbare Ester von natürlichen und künstlichen Produkten geben W. E. Shaefer und J. Piccard[2]) an. Sie verwenden Natriummethylat in Methanol, dem Cyclohexanol zugesetzt wird, verdampfen das Methanol und kochen das Reaktionsgemisch 16 Stdn. im Ölbad bei 150°. Die ganze Operation wird im feuchten Stickstoffstrom vorgenommen, wodurch einerseits Oxydation vermieden wird, während andrerseits die Feuchtigkeit die Verseifung begünstigt. Bei Abietinsäureestern wurden nach dieser Methode quantitative Ergebnisse erhalten, hingegen ist das Verfahren nicht bei Anwesenheit von Glycerin und Glykolderivaten zu verwenden, da diese sowohl Mono- als auch Dinatriumalkoholate bilden, wodurch die Ergebnisse schwankend werden.

Die einfache Apparatur besteht aus einem Spitzkolben, dessen größter Durchmesser 6,5 *cm* bei einer Gesamtlänge von 14,5 *cm* (einschließlich Schliff) beträgt, und eingeschliffenem Rückflußkühler. Der Kühlmantel wird mit Wasser fast ganz gefüllt und dann verschlossen. Oben trägt der Kühler einen Gummistopfen mit 2 Glasrohren: Ein kurzes Rohr endet gleich unter dem Stopfen, während das andre, lange durch den Kühler bis 2 *cm* unter den Schliff reicht.

[1]) Analyst **62**, 736 (1937). — [2]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **10**, 515 (1938).

Erforderliche Reagenzien: 1. Natriummethylat in Methanol-Cyclohexanol. Die Lösung bereitet man, indem man 9,3 *g* Natrium in 500 *ccm* Cyclohexanol einträgt und bei aufgesetztem Rückflußkühler 250 *ccm* absolutes Methanol in kleinen Anteilen zugibt. Zur Verseifung etwaiger Ester kocht man über Nacht unter Rückfluß. — 2. 0,1 n-Schwefelsäure. — 3. 0,1 n-Natronlauge. — 4. Alkoholische 1%ige Phenolphthaleinlösung. — 5. Alkoholische 1%ige Thymolblaulösung. — 6. Gegen Phenolphthalein neutral reagierender absoluter Alkohol und 7. feuchter Stickstoff, erhältlich durch Waschen des trocknen Gases mit Wasser. — Für das Ölbad verwendet man zweckmäßig einen Temperaturregler oder man benutzt zwei am Rand zusammengeschweißte Stahlschalen verschiedenen Durchmessers und verschiedener Tiefe, deren Zwischenraum mit ungefähr 3 Litern einer geeigneten Flüssigkeit — z. B. eines Gemisches von Handels-Pinen und Dipenten — gefüllt wird. Ein aufgesetztes Rohr dient als Kühler.

Arbeitsweise: Zur Bestimmung wägt man ungefähr 1 *g* der Probe in den Kolben ein. Aus einer Wägebürette füllt man eine genau gewogene Menge von annähernd 10 *ccm* der Alkoholatlösung zu, setzt den Kühler auf und senkt den Kolben in das 150° heiße Ölbad. Durch das kurze Rohr leitet man einen mäßigen Stickstoffstrom ein. Innerhalb 30 Min. verdampft der ganze Methylalkohol. Jetzt schließt man die Stickstoffzuführung an das lange Rohr an und läßt über Nacht kochen. In den Kolben gibt man 50 *ccm* absoluten Alkohol und kocht, falls etwas ungelöst bleibt, bis zur völligen Lösung unter Rückfluß. Man titriert mit 0,1 n-Schwefelsäure gegen Phenolphthalein und macht mit 0,1 n-Natronlauge schwach alkalisch. Nach Zugabe von Siedesteinchen kocht man abermals 30 Min., um alle alkaliliefernden Substanzen zu hydrolysieren. Nach dem Abkühlen titriert man mit 0,1 n-Schwefelsäure und ermittelt schließlich durch Rücktitration mit 0,1n-Natronlauge den genauen Endpunkt. Sollte die Probe dunkel gefärbt sein, so wählt man als Indikator Thymolblau und verfolgt die Titration mit einem Handspektroskop. Unter den gleichen Bedingungen stellt man die Konzentration der Alkoholatlösung fest; sie wird in 1 *ccm* n-Alkalilösung je Gramm der Lösung angegeben. War die Lösung rein, so muß natürlich bei einer Titration ohne 16stündiges Kochen der gleiche Wert erhalten werden wie nach dem Kochen bei sonst gleicher Behandlung.

Die Verseifungszahl (= *mg* NaOH/1 *g* der Probe) errechnet sich nach $\frac{G \,.\, F\ ccm\ n\text{-}NaOH - ccm\ n\text{-}H_2SO_4) \,.\, 56{,}1}{E}$, wobei E die Einwage, G die Menge der Reagenslösung und F der Gehalt der Reagenslösung ist. Die 0,1 n-Lösungen werden mit ihrem Faktor auf n-Lösungen umgerechnet. Bei hell gefärbten Reaktionsprodukten beträgt die Genauigkeit 1%. Z. B. wurde an käuflichem Abietinsäuremethylester eine Verseifungszahl von 165,2 gefunden, was einem Gehalt von 93,1% entspricht. Die Methoxylbestimmung ergab 92,7%. P. Kainrath.

Die Auffindung von Methylchavicol (Chavicolmethyläther) in

amerikanischen ungereinigten Terpentinölen gelang T. Hasselstrom und B. L. Hampton[1]).

Die über den Pinenen siedende Fraktion von amerikanischem, ungereinigtem Terpentinöl enthält beträchtliche Mengen Chavicolmethyläther. 75 *g* einer Fraktion aus dem Rückstand der Wasserdampfdestillation, vom Siedepunkt 88—95° (bei 10 *mm*), werden in 400 *ccm* Äther gelöst; die Lösung wird 1 Stde. mit einer Lösung von 81 *g* QuecksilberII-acetat in 350 *ccm* Wasser geschüttelt. Die wäßrige Schicht wird abgetrennt und 10 Stdn. unter Zusatz von 70 *g* Natriumhydroxyd und 80 *g* gran. Zink auf 70—80° erhitzt. Man treibt mit Wasserdampf über und äthert das Destillat aus[2]). Der Äther wird getrocknet und abdestilliert. Der Rückstand ergibt 8 *g* Methylchavicol vom Siedep. 213—215°, $D_{25}^{25} = 0{,}9600$, $n_D^{22} = 1{,}51372$. Bei der Oxydation mit 4%iger Kaliumpermanganatlösung wird nach üblicher Aufarbeitung Anissäure erhalten. Aus dem Filtrat nach Abtrennung der Anissäure wurde eine zweite Säure, wahrscheinlich Homoanissäure (F 85,5—86,5°) erhalten.

P. Kainrath.

Die Bestimmung von Formaldehyd in verdünnten Lösungen und in Gegenwart störender Substanzen gelingt nach O. Heim[3]) mit einer abgeänderten Silbermethode[4]). Dazu wird die wäßrige oder wäßrig-alkoholische Lösung 4—5mal mit dem halben Volumen einer Mischung von Äther und Petroläther im Verhältnis 1:2 ausgeschüttelt, wodurch Geruchsstoffe wie Zimtaldehyd usw. entfernt werden. Zu 10 *ccm* der Lösung fügt man dann rasch 100 *ccm* 0,1 n-Silbernitratlösung, 1 *ccm* konz. Salzsäure und 3 *ccm* 25%ige Natronlauge. Nach jeder Zugabe schüttelt man gut durch. Anschließend wird das Schütteln noch 10 Min. fortgesetzt, dann wird filtriert und chlorfrei gewaschen. Man löst das reduzierte Silber mit warmer, im Verhältnis 1:3 verdünnter Salpetersäure direkt auf dem Filter aus dem Niederschlag und wäscht mit heißem Wasser nach. Titriert wird mit 0,1 n-Ammoniumrhodanidlösung gegen Eisenammoniumalaun. Zwei Grammatome Silber entsprechen einem Mol Formaldehyd. Gefunden wurden nach dieser Methode z. B. statt 0,20% 0,19% Formaldehyd. Die Bestimmung erfordert nur etwa 30 Min.; ein weiterer Vorteil ist, daß reduzierende Zucker nicht stören.

P. Kainrath.

---

[1]) Journ. Americ. Chem. Soc. **60**, 3086 (1938). — [2]) Die Tatsache, daß sich einerseits das Methylchavicol im Rückstand der Wasserdampfdestillation finden soll, daß es aber andererseits durch Wasserdampfdestillation gereinigt wird, erscheint mir etwas unklar und fraglich (P. K.). — [3]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **10**, 431 (1938). — [4]) O. Heim, Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **1**, 128 (1929); vgl. diese Ztschrft. **96**, 304 (1934).

IV. Spezielle analytische Methoden.

1. Auf Lebensmittel und Gesundheitspflege bezügliche.

Von

R. Fresenius. R. Strohecker. Hanna Schmidt.

Literatur. R. Strohecker, Methoden der Lebensmittelchemie. XI, 199 Seiten. Verlag von Walter de Gruyter & Co., Berlin 1941. Preis geb. RM. 12.—.

In der von dem leider vor kurzem verstorbenen, verdienstvollen Physiko-Chemiker A. Thiel herausgegebenen Sammlung „Arbeitsmethoden der modernen Naturwissenschaften" ist ein Band „Methoden der Lebensmittelchemie" erschienen, der stärkste Beachtung verdient. Der Verfasser, R. Strohecker, hat es sich zur Aufgabe gemacht, dem Lebensmittelchemiker einen zuverlässigen Führer zu geben, der ihm kritisch gesichtete Methoden empfiehlt, und hat deshalb nur solche Verfahren aufgenommen, die er selbst genau kennt, als zweckmäßig befunden und zum Teil selbst ausgearbeitet hat. Er begnügt sich auch nicht damit, ein reines Vorschriften- oder Rezeptbuch zu geben, sondern er bringt auch die Grundlagen der Methoden dem Benutzer nahe. Der 1. Teil des Buches umfaßt die physikalisch-chemischen Untersuchungsmethoden: Bestimmung der Dichte, Viscosimetrie, Refraktometrie, Polarimetrie, Colorimetrie, Kryoskopie, Leitfähigkeitsmessung, Bathmometrie (Bestimmung der Wasserstoff-Ionen-Konzentration), Elektrolyse, Messung der Radioaktivität, Chromatographische Adsorptionsanalyse. Im 2. Teil (allgemeine chemische Untersuchungsmethoden) finden sich Verfahren zur Bestimmung des Wassers, der Stickstoffsubstanz, von Fett, von Asche, Sand, Alkalität, von Kohlenhydraten, von Vitaminen. Der 3. Teil, der Hauptteil, behandelt die bei den einzelnen Lebensmitteln und bei den Bedarfsgegenständen zur Verwendung gelangenden Verfahren. Von den Lebensmitteln sind zu nennen: Milch und Milchzubereitungen, Käse, Fleisch und Fleischwaren, Fleischextrakt, Fleischbrühwürfel, Würzen und Ersatzwaren, Fette und Öle, Eier, Mehl, Grieß und sonstige Getreidewaren, Brot und Backwaren, Backpulver, Backverbesserungsmittel, Preßhefe, Teigwaren, Gemüse, Kartoffeln, Gemüsedauerwaren, Hülsenfrüchte, Pilze, Obst und Obstdauerwaren, Honig und Kunsthonig, Zucker und Zuckerwaren, künstliche Süßstoffe, Bier, Wein, Obstwein, Branntwein, Brennwein, Likör, Essig, Essigessenz, Kaffee, Tee und Ersatzmittel, Kakao und Schokolade, Gewürze, Kochsalz, Trinkwasser, Tabak. Von Bedarfsgegenständen sind berücksichtigt: Eß-, Trink-, Kochgeschirr, Flüssigkeitsmaße, Konservendosen, Untersuchung von Lagermetall, Porzellan-, Ton- und Emaillegefäße, Gegenstände aus Kautschuk, aus Papier, kosmetische Artikel, Seife, Waschmittel, Salben, Haarfärbemittel, Mal- und Anstrichfarben.

Es ist sehr zu begrüßen, daß ein so erfahrener Lebensmittelchemiker, der Theorie und Praxis in gleicher Weise beherrscht, in dem vorliegenden Buch seine Erfahrungen weiten Kreisen zugänglich gemacht hat. Das Buch wird bald in jedem Untersuchungslaboratorium zu finden sein, das

Lebensmitteluntersuchungen ausführt, da es sowohl dem angehenden als auch dem erfahrenen Lebensmittelchemiker ein wertvoller Ratgeber sein wird. R. Fresenius.

Über das Unverseifbare in der Lebensmittelchemie berichtet eine Arbeit von J. Großfeld[1]). Der Verfasser schlägt ein neues Verfahren zur Bestimmung des Unverseifbaren einerseits und der darin enthaltenen Kohlenwasserstoffgruppe anderseits vor. In einem Versuch A werden zunächst 5,00 *g* Speisefett in einer 100 *ccm*-Flasche aus Jenaer Glas (s. Abb. 31) mit 20 *ccm* 95%igem Alkohol und 3 *ccm* 47%iger Kalilauge 5 Min. unter Rückfluß verseift. Die Seifenmischung löst man handwarm in 50 *ccm* reinem Benzin (Siedep. 60—70°), verschließt mit einem Bunastopfen und schwenkt einige Male um. Man versetzt dann mit 20 *ccm* Wasser und schwenkt nach abermaligem Verschließen 30mal um. Am folgenden Tag entnimmt man mittels Druckpipettierung (s. Abb. 32) 25 *ccm* Fettlösung, verdunstet das Lösungsmittel und bringt den Fettrückstand nach dem Trocknen bei 105° (1 Stde.) zur Wägung. Der erhaltene Wert, mit 25 multipliziert, ergibt die Fraktion p in Prozenten des Fettes.

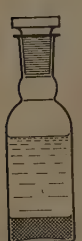


Abb. 31. Schüttelflasche zur Druckpipettierung.

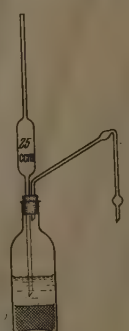


Abb. 32. Vorrichtung zur Druckpipettierung.

In einem Versuch B werden 2,50 *g* des gleichen Fettes in einer 300 *ccm*-Flasche (Form wie oben) mit 20 *ccm* 95%igem Alkohol und 1 *ccm* 47%iger Kalilauge wie oben verseift. Zur handwarmen Seifenmischung gibt man jetzt 200 *ccm* Benzin, behandelt wie bei A, nur daß man nicht 20, sondern 12,5 *ccm* Wasser zufügt. Am folgenden Tag entnimmt man 150 *ccm* der Benzinlösung, schüttelt diese in einem 200 *ccm*-Kolben obiger Form mit 20 *ccm* 0,01 n-Natronlauge durch und läßt klar absetzen. Dann entnimmt man mittels Druckpipettierung 100 *ccm*, verdampft das Lösungsmittel, trocknet den Rückstand bei 105° 1 Stde. lang und wägt. Der Abdampfrückstand, mit 73,4 multipliziert, ergibt die Fraktion q des Unverseifbaren in Prozenten des Fettes. Nachstehend die Berechnungsformeln:

	Allgemeine Formel	Formel für Cocosfett
Kohlenwasserstoffe (x) .	$x = 1{,}54\,p - 0{,}54\,q$	$x = 2{,}16\,p - 1{,}16\,q$
Stearine (y)	$y = 2{,}08\,(q - p)$	$y = 2{,}63\,(q - p)$
Unverseifbares (y + y) .	$x + y = 1{,}54\,q - 0{,}54\,p$	$x + y = 1{,}47\,q - 0{,}47\,p$

In einer weiteren Arbeit beschäftigt sich J. Großfeld[2]) mit der Bestimmung von Kohlenwasserstoffen im Unverseifbaren.

[1]) Chem. Ztg. **63**, 749 (1939). — [2]) Ztschrft. f. Unters. d. Lebensm. **78**, 273 (1939).

Der Verfasser gibt zwei neue Kennzahlen an: Die Palmitat-Kohlenwasserstoffzahl (P-KWZ) und die Oleat-Kohlenwasserstoffzahl (O-KWZ). *Arbeitsvorschrift.* Palmitat-Kohlenwasserstoffzahl: Das Unverseifbare bringt man in abgewogener Menge in ein 100 *ccm*-Kölbchen von hoher Form. Man gibt 5,00 *g* Palmitinsäure, 20 *ccm* 96%igen Alkohol und 3 *ccm* Kalilauge (D 1,5) sowie einige Bimssteinstücke zu und kocht 5 Min. am Rückflußkühler. Man läßt dann erkalten, setzt genau 50 *ccm* reines Benzin (Siedep. 60—70°) zu, verschließt mit Bunastopfen und schwenkt einige Male um. Ausscheidungen von Palmitat bringt man durch kurzes Erwärmen am Rückflußkühler in Lösung. Dann gibt man 20 *ccm* Wasser zu, verschließt und schüttelt um. Am folgenden Tag entnimmt man mittels Druckpipettierung 25 *ccm* der Fettlösung, verdampft in einem gewogenen Erlenmeyerkolben, trocknet bei 105—110° und bringt dann zur Wägung. Nebenher setzt man einen Blindversuch an. Man zieht die Wägung des Blindversuches von der des Hauptversuches ab und berechnet nach folgender Formel die Palmitatkohlenwasserstoffzahl:

$$\text{P-KWZ} = 100 \cdot \frac{50}{25} \cdot \frac{p}{a} = 200 \frac{p}{a},$$

in der p den Wägerückstand und a die Einwage an Unverseifbarem bedeuten. Die Oleat-Kohlenwasserstoffzahl wird in gleicher Weise bestimmt, nur daß man an Stelle von Palmitinsäure Ölsäure verwendet; die Berechnungsformel ist die gleiche:

$$\text{O-KWZ} = 200 \frac{p_1}{a}.$$

Nachstehend einige Werte für P-KWZ und O-KWZ:

	Paraffin	Stearin	Cetylalkohol
P-KWZ =	109	26	39
O-KWZ =	107	27	43

R. Strohecker.

Über den Nachweis von Nickel in Fetten und anderen Lebensmitteln berichtet Th. v. Fellenberg[1]). Der Verfasser schlägt ein einfaches Verfahren vor, das noch den Nachweis von 1 γ Nickel gestattet: 10 *g* Fett werden danach mit 10 *ccm* Salzsäure (6 +4) in einem 100 *ccm*-Erlenmeyerkolben 30 Min. auf dem Wasserbad erhitzt, wobei öfters umgeschüttelt wird. Nach Abgießen der Hauptfettmenge filtriert man durch Watte. Einige Kubikzentimeter des gelben Filtrates kocht man bis auf wenige Tropfen in einem Reagensglas ein, macht ammoniakalisch, kocht nochmals auf und filtriert durch einen kleinen Trichter mit eingelegtem kleinen Bausch aufgeschwemmten Filtrierpapieres; das klargelbe Filtrat wird dann mit 1 Tropfen alkalischer, 1%iger Dimethylglyoximlösung versetzt. Man filtriert nach 2 Min. durch ein Filtrierpapierbäuschchen von 3 *mm* Dicke und wäscht mit Wasser aus. Eine mehr oder weniger starke Rotfärbung zeigt Nickel an. Noch 1 γ ist nachweisbar. Man vergleicht die entstandene Färbung mit entsprechenden Standardfärbungen. Nickelkochgeschirr wird von sauren Früchten besonders bei Luftzutritt angegriffen. R. Strohecker.

[1]) Mitt. Lebensmittelunters. u. Hyg. **31**, 233 (1940).

Untersuchung von Fleisch, Fleischextrakt und Wurstwaren. Eine Schnellbestimmung des Fettgehaltes in Wurstwaren empfiehlt R. Grau[1]). Der Verfasser hat ein von Toyokichi Kita[2]) angegebenes acidbutyrometrisches Verfahren durch Vergleich mit den bekannten Fettbestimmungsmethoden einer sehr eingehenden Nachprüfung unterzogen. Nach dem Verfahren läßt sich schnell und einfach arbeiten bei einer Fehlergrenze von $\pm 0{,}5\%$. 5 *g* der ein- bzw. zweimal durchgedrehten Wurstprobe werden in einem beiderseitig offenen sogenannten Produktenbutyrometer (mit einer Skala von 0—100%) mit halbkonz. Schwefelsäure im Wasserbad von 90° aufgeschlossen. Ist nach Zugabe von 1 *ccm* Amylalkohol und nach häufigem Schütteln Auflösung bis auf einen unlöslichen Schlamm eingetreten, so füllt man mit der Schwefelsäure so weit auf, daß die zu erwartende Fettsäule innerhalb des Skalenrohres zu liegen kommt. Man zentrifugiert 5 Min. bei 1200 Umdr./Min., stellt anschließend das Butyrometer senkrecht in ein Wasserbad von 65—70° und liest die Fettprozente an der Skala ab.

Der Verfasser gibt die Untersuchungsergebnisse von zahlreichen Koch- und Brühwürsten an.

Über die praktische Untersuchung eines mit Natriumfluorid verunreinigten Fleisches und seine hygienische Bewertung führen S. W. Moissejew, A. P. Georgijewski und A. M. Michailowa[3]) aus: Fluor ist in der Regel im Fleischfett enthalten. Beim Eintauchen des Fleisches in Lösungen von 4% Natriumfluorid und 5% Kochsalz ist die Verteilung des Fluors eine ungleichmäßige. Mit derartigem Fleisch gefütterte Versuchstiere wiesen erst bei hohen Konzentrationen an Fluor Vergiftungserscheinungen auf, aber ohne tödlichen Ausgang. Durch Waschen des Fleisches unter fließendem Wasser läßt sich der Fluorgehalt um 20—80% verringern.

Über die Zusammensetzung von Schlachttierblut und den Nachweis einer Wässerung berichtet A. Miermeister[4]) Durch systematische Untersuchungen von Rinder-, Kälber- und Schweineblut in konserviertem oder gerührtem Zustand verschafft sich der Verfasser die Grundlagen für die Beurteilung der verschiedenen Blutarten. Es werden Durchschnittswerte für Wasser- bzw. Trockensubstanzgehalt, Eiweißgehalt, Gefrierpunktserniedrigung, elektrisches Leitvermögen und Dichte angegeben, aus denen mit einer Fehlergrenze bis zu 5% eine etwaige Wässerung zu berechnen ist. Die Berechnung geschieht mit Hilfe von Wässerungskurven, die der Verfasser an Hand seiner Untersuchungen aufgestellt hat.

Beiträge zur Frage der Feder-Zahl liefern R. Grau und A. Miermeister[5]). Die Verfasser haben sich die Bestimmung des Fremdwassers in Brühwürsten bei Verwendung von Fleisch von Tieren ver-

---

[1]) Ztschrft. f. Unters. d. Lebensm. **81**, 493 (1941). — [2]) Vgl. diese Ztschrft. **44**, 645 (1905). — [3]) Problems Nutrit. (russ.) **8**, 71 (1939); durch Chem. Zentrbl. **110**, II, 3503 (1939). — [4]) Ztschrft. f. Unters. d. Lebensm. **82**, 329 (1941). — [5]) Ztschrft. f. Unters. d. Lebensm. **81**, 289 (1941).

schiedener Schlachtwertklassen und von Blutplasma zur Aufgabe gemacht. Sie verfolgen die Zusammensetzung vor, während und nach der Herstellung. Der handwerksmäßig arbeitende Fleischer kam dabei in allen Fällen zu einwandfreien Erzeugnissen. Das Fleisch von Rindern der verschiedenen Wertklassen hatte stets eine Feder-Zahl unter 4,0. Die aus den Feder-Zahlen ermittelten Fremdwassergehalte entsprachen innerhalb der Fehlergrenze dem tatsächlich zugesetzten Wasser abzüglich des beim Räuchern oder Brühen und nachträglichem kurzen Hängen an der Luft verlorengegangenen Wassergehaltes von etwa 14—18%. Nur bei sehr wäßrigem Fleisch von Tieren der D-Klasse dürfte eine Feder-Zahl von 4,0 für Rindfleisch etwas zu niedrig sein. In bezug auf die zugesetzte Plasmamenge schlagen die Verfasser vor, sie zur Hälfte als Fremdwasser in Rechnung zu setzen.

Für die Unterscheidung der verschiedenen Protidstickstoff-Fraktionen in Fleischextrakt und seinen Surrogaten geben G. Buogo und Maria Maitilasso[1]) eine Arbeitsweise an. Die Verfasser kochen 10 *g* Fleischextrakt 4 Stdn. mit 100 *ccm* Salzsäure (D 1,10) am Rückflußkühler und füllen nach dem Abkühlen auf 200 *ccm* auf. In 10 *ccm* der erhaltenen trüben Lösung werden die einzelnen Stickstoff-Formen auf folgende Weise bestimmt: a) Amidstickstoff wird nach Verdünnen mit Wasser, Neutralisieren mit Natronlauge gegen Phenolphthalein und nach Versetzen mit Calciumoxyd durch Überdestillieren des Ammoniaks bestimmt. b) Melaninstickstoff erhält man, indem man den Rückstand von a quantitativ abfiltriert, chloridfrei wäscht und wägt. c) Zur Gewinnung von Basen- und Cystinstickstoff dampft man das Filtrat von b) auf 30 *ccm* ein, filtriert ausgeschiedenes Calciumoxyd ab, säuert mit Salzsäure bis zur Grünfärbung von Methylviolettpapier an und gibt 15—20 *ccm* 10%ige Phosphorwolframsäure hinzu. Den entstehenden Niederschlag läßt man 24 Stdn. absitzen, filtriert durch ein quantitatives Filter und wäscht mit einer Lösung von 25 *g* Phosphorwolframsäure und 100 *ccm* konz. Salzsäure in 1 *l*. Im Niederschlag bestimmt man den Stickstoff nach Kjeldahl. d) Den Aminostickstoff bestimmt man colorimetrisch nach O. Folin[2]) in dem Filtrat von c), das man stark konzentriert, filtriert und mit Wasser auf 100 *ccm* auswäscht. e) Die Differenz zwischen Gesamtstickstoff und der Summe der bestimmten Stickstoffformen ergibt den Iminostickstoff.

Über einen Versuch zur Schaffung von Wertmalen als Beurteilungsgrundlage von Fleischbrüherzeugnissen und deren Ersatzmitteln äußert sich C. Wilhelm[3]). Um eine minderwertige Ware bei der Beurteilung von einem besseren Erzeugnis unterscheiden zu können, wenn beide Produkte die Vorschriften der Verordnung über Fleischbrühwürfel erfüllen, wird vorgeschlagen, den Geruch und Geschmack mit 0—5 Wertmalen und das Aussehen und die Ausgiebigkeit mit 0—3 Wertmalen zu beurteilen.

[1]) Ind. ital. Conserve **14**, 57 (1939); durch Chem. Zentrbl. **110**, II, 3898 (1939). — [2]) Vgl. diese Ztschrft. **66**, 203 (1925). — [3]) Deutsche Lebensm. Rdsch. 1941, S. 85; Mitt. Ver. Deutsch. Lebensm. Chem. 1941, S. 30.

Über mechanische Messungen an Fleisch und Fleischwaren zur Bestimmung der „Zähigkeit" berichtet G. Steiner[1]). Der Verfasser arbeitet mit dem Apparat von Wolodkewitsch, der das Zerbeißen des Fleisches zwischen den Backenzähnen nachahmt. Als Maß für die Fleischzähigkeit verwendet er die beim Zerquetschen gekochten Fleisches quer zur Faserrichtung auftretenden Quetschkraftmaxima oder -plateaus.

Eine Schnellbestimmung des Wasser-Eiweiß-Verhältnisses in Fleischwaren gibt F. Th. van Voorst[2]) an. Danach werden 2,5 *g* Fleischwaren mit 100 *mg* Selen, 100 *mg* krystallisiertem EisenII-sulfat, 10 *g* Kaliumsulfat und 25 *ccm* 96%iger Schwefelsäure aufgeschlossen. Die Lösung wird mit 30%iger Natronlauge alkalisch gemacht und das Ammoniak in 50 *ccm* 0,1 n-Säure destilliert.

Mit dem Nachweis und der quantitativen Bestimmung von Magermilchpulver in Wurst hat sich J. Peltzer[3]) beschäftigt. Der Verfasser gibt eine orientierende Vorprüfung der Fleisch- und Wurstauszüge mit Hilfe einer beim Vermischen mit konz. Schwefelsäure auftretenden Farbreaktion. Spuren von Glucose, Lävulose, Lactose oder Saccharose geben in wäßriger Lösung mit konz. Schwefelsäure eine rote Färbung. Bei Lävulose und Saccharose entsteht zuerst ein gelber Farbton, der dann in Rot übergeht. Die Färbung ist bei Würsten mit Magermilchzusatz besonders stark. Die Reaktion eignet sich zur Auswahl derjenigen Wurstproben, bei denen eine nähere Bestimmung des Milchzuckergehaltes erforderlich ist.

Die quantitative Bestimmung von Sojabohnenprotein in Wurst oder anderen Proteingemischen wird von J. H. Glynn[4]) erörtert. Der Verfasser arbeitet nach einer quantitativen Präzipitinprobe von Dean und Webb, die von G. L. Taylor, G. S. Adair und Muriel E. Adair[5]) ebenfalls bearbeitet worden ist. Man stellt danach mit 5%iger Kochsalzlösung einen Sojabohnenauszug her, den man zur Impfung von Kaninchen verwendet. Das gesammelte Serum der immunisierten Kaninchen wird gegen Sojabohnenmehlauszug standardisiert. Die zu prüfenden Würste zieht man mit 5%iger Kochsalzlösung aus und titriert den Auszug gegen das Standardserum.

Über den Paprikagehalt der Würste und dessen Beurteilung berichtet G. Kieselbach[6]). Durch praktische Versuche zeigt der Verfasser, daß die Bestimmung des capsaicinarmen oder -freien Paprika aus der Farbwirkung von dem Zerkleinerungsgrad des Wurstgutes abhängig ist. Bei fein zerkleinertem homogenen Wurstgut von Wiener Würstchen war schon eine Beimengung von 0,5% feststellbar.

---

[1]) Ztschrft. f. Fleisch- und Milchhyg. **50**, 61, 74 (1940); durch Chem. Zentrbl. **111**, I, 1437 (1940). — [2]) Chem. Weekbl. **36**, 155 (1939); durch Chem. Zentrbl. **110**, II, 758 (1939). — [3]) Deutsche Lebensm. Rdsch. 1939, S. 231. — [4]) Science (New York) **89**, 444 (1939); durch Chem. Zentrbl. **110**, II, 1989 (1939). — [5]) Journ. of Hyg. **34**, 118 (1934); durch Chem. Zentrbl. **105**, II, 3774 (1934). — [6]) Mezögazdasagi-Kutatások **12**, 113 (1939); durch Chem. Zentrbl. **110**, II, 1989 (1939).

Den Nachweis von kleinsten Knochenteilchen in Wurst erbringt H. Diller[1]) mit Hilfe einer neuen Methode. Der Verfasser schüttelt 10 *g* Wurst im verschlossenen 100 *ccm*-Erlenmeyerkölbchen zur Entfernung des Fettes mit Äther aus. Nach Beseitigung der letzten Ätherreste gibt er 50 *ccm* 10%ige Natronlauge zu und erhitzt vorsichtig bis zur Lösung aller Fleischteile. Nach dem Erkalten wird das Kölbchen mit Chloroform vollgefüllt und tüchtig umgeschüttelt. Die oben schwimmenden unlöslichen Teilchen werden nach dem Absitzen zuerst und dann das überstehende Chloroform abgegossen. Nötigenfalls muß die oben abgegossene Schicht nochmals mit Chloroform ausgeschüttelt werden. Die vereinigten Rückstände werden völlig vom Chloroform befreit und gewogen. Sind sie dunkel gefärbt, so können sie durch kurzes Behandeln mit 3%igem Wasserstoffperoxyd aufgehellt werden. Auf diese Weise werden auch sehr fein zermahlene Knochenteilchen erfaßt.

A. Miermeister und R. Stäsche[2]) machten sich die Bestimmung des Mineralstoffgehaltes in Brühwürsten zur Aufgabe. Um die Ermittlung des Mineralstoffgehaltes zu vereinfachen, haben die Verfasser auf Grund zahlreicher Untersuchungen einen Mittelwert für die chloridfreie Asche zu finden versucht. Nach diesen Untersuchungen liegt der durchschnittliche Mineralstoffgehalt der fettfreien Trockensubstanz für Rindfleisch bei 4,72% und für Schweinefleisch bei 5,11%. Der Mittelwert ist also 4,91%. Der durchschnittliche Chloridgehalt, als NaCl berechnet, beträgt für Rindfleisch 0,97% und für Schweinefleisch 1,08%, also ist der Mittelwert für den Chloridgehalt der fettfreien Trockensubstanz 1,0%. Den Mineralstoffgehalt berechnen die Verfasser nun aus der Formel $x = 4{,}91 - 1{,}0 + a = 3{,}91 + a$, wobei a den durch Titration erhaltenen Chloridgehalt der fettfreien Trockensubstanz, als NaCl ausgedrückt, bedeutet. Die Chloridtitration führen die Verfasser nach E. Votoček[3]) mit 0,1 n-Mercurinitratlösung und alkoholischer 2%iger Diphenylcarbazonlösung als Indikator aus.

Über Zusammensetzung und Beurteilung der Berliner frischen Blut- und Leberwurst berichtet A. Miermeister[4]). Es handelt sich um eine Wurstware, die infolge ortsüblicher Gepflogenheiten unter Verwendung von Semmeln oder Weißbrot hergestellt werden darf. An Hand von zahlreichen Untersuchungen an Würsten verschiedenster Herkunft bespricht der Verfasser die an diese Ware zu stellenden Mindestanforderungen hinsichtlich des Fett-, Eiweiß- und Semmelgehaltes und versucht daraus den Preis abzuleiten. Hanna Schmidt.

Beurteilung der Verdorbenheit bei Fischen und Fischerzeugnissen. Trimethylamin und Trimethylaminoxyd in Fischkonserven bestimmen G. Buogo und P. Meduri[5]) nach der Methode von W. Lintzel und Eva Herring[6]) in etwas abgeänderter Form. Statt einer

[1]) Ztschrft. f. Unters. d. Lebensm. **82**, 17 (1941). — [2]) Ztschrft. f. Unters. d. Lebensm. **82**, 241 (1941). — [3]) Chem.-Ztg. **42**, 257 (1918); vgl. diese Ztschrft. **60**, 417 (1921). — [4]) Ztschrft. f. Unters. d. Lebensm. **82**, 124 (1941). — [5]) Ann. Chim. applicata **30**, 394 (1940); durch Chem. Zentrbl. **112**, I, 465 (1941). — [6]) Vorratspflege u. Lebensmittelforsch. **2**, 263 (1939).

Essigsäure-Acetat-Pufferlösung verwenden die Verfasser verdünnte Salzsäure. Sie wollen dadurch Verluste beim Erwärmen bzw. Eindampfen infolge hydrolytischer Spaltung vermeiden.

Auch W. P. Golmow[1]) schlägt zur chemischen Untersuchung der Fischfäulnis [II. Mitteilung[2])] Trimethylamin als Fäulnisanzeiger vor. Der Verfasser ermittelt das Trimethylamin bei Gegenwart von Ammoniak durch Titration, indem er den Fisch mit 500 *ccm* Wasser und 1 *g* Magnesiumoxyd behandelt, 1 Stde. destilliert und die flüchtigen Bestandteile in mit Methylrot als Indikator titrierter Schwefelsäure auffängt. Mit 0,1 n-Natronlauge wird die Schwefelsäure zurücktitriert, und zwar bei Gegenwart eines Indikators, der je 0,2 *g* Bromthylmolblau und Phenolrot auf 100 *ccm* 60%igen Alkohol enthält.

F. Hillig[3]) empfiehlt die Bestimmung der flüchtigen Fettsäuren zur angenäherten Beurteilung der Verdorbenheit bei Heringsrogenkonserven. 50 *g* des zerkleinerten Materials werden mit 100 *ccm* Wasser verrührt und nach Zugabe von 2 *ccm* Schwefelsäure auf 250 *ccm* aufgefüllt. Nach kräftigem Schütteln läßt man 5 Min. lang stehen und filtriert durch ein Faltenfilter. 150 *ccm* Filtrat werden destilliert. Die gesamten flüchtigen Säuren werden in Kubikzentimetern 0,01 n-Säure angegeben, die Ameisensäure dagegen in Milligramm-Prozenten. Der Verfasser gibt für 100 *g* frischen Rogen 6,0—8,7 *ccm* 0,01 n-flüchtige Säuren und nur Spuren von Ameisensäure an. Bei verdorbenem Rogen fand er 5,8 *ccm* 0,01 n-flüchtige Säuren und 95,7 *mg*-% Ameisensäure.

Hanna Schmidt.

Untersuchung von Gemüsen und Obst. Über Erfahrungen bei der Untersuchung von Trockengemüsen berichten W. Diemair und W. Fresenius[4]). Die Verfasser ziehen den Wassergehalt, die Quellbarkeit und den Gehalt an Vitamin C als Gradmesser für die Qualität eines Trockengemüses heran. Die Quellbarkeit ermitteln sie nach dem Verfahren von H. Serger und J. Flater[5]) und machen die Feststellung, daß die danach gefundenen Werte recht ungenau sind. Sie bestimmen daher die tatsächlich aufgenommene Wassermenge, indem sie 6 bzw. 24 Stdn. lang 50 *ccm* destilliertes Wasser auf 2 *g* Trockengemüse einwirken lassen und das gequollene Gemüse quantitativ auf eine Glasfilternutsche bringen, durch die sie das Wasser in einer bestimmten Zeit absaugen. Nach der Wägung berechnen sie das aufgenommene Wasser durch Abzug des Leergewichts der Nutsche. Für das eingewogene Gemüse, das Rundfilter und für am Filter und an der Nutsche hängengebliebenes Wasser ziehen sie außerdem noch $2\,g + 0{,}2\,g + 0{,}8\,g = 3{,}0\,g$ ab und erhalten durch Multiplikation mit 5 die Wassermenge, die von 10 *g* Trockengemüse aufgenommen wird. Die Ergebnisse, die die Verfasser mit dieser Arbeitsweise erhalten, sind sehr gut. Bei einigen der unter-

[1]) Problems Nutrit. (russ.) 8, 73 (1939); durch Chem. Zentrbl. 111, I, 1284 (1940). — [2]) I. Mitt. vgl. diese Ztschrft. 116, 269 (1939). — [3]) Journ. Ass. Off. Agr. Chem. 22, 116 (1939); durch Chem. Zentrbl. 110, II, 1407 (1939). — [4]) Deutsche Lebensm. Rdsch. 1941, S. 1. — [5]) H. Serger und H. Krause, Konserventechnisches Taschenbuch (1938).

suchten Gemüse finden sie eine Wasseraufnahmefähigkeit, die die Mindestgrenze von 50 *ccm* bei 10 *g* Gemüse nicht erreicht. In diesen Fällen trifft das geringe Quellungsvermögen mit einem sehr niedrigen Gehalt an Vitamin C zusammen. Aus diesen Ergebnissen lassen sich Rückschlüsse auf die Brauchbarkeit des angewendeten Trocknungsverfahrens folgern.

Beobachtungen bei der Bestimmung der Stärke in getrockneten Kartoffeln nach E. Ewers[1]) hat G. Behr[2]) mitgeteilt, und zwar hat den Verfasser die Klärung von stärkereichen Stoffen wie Kartoffeln und Getreide beschäftigt. Diese werden nämlich durch Trocknen so verändert, daß sie nach der Klärung mit Molybdat blaugrüne Filtrate geben, während die Anwendung von Wolframat zu schwachgelben, gut polarisierbaren Filtraten führt.

Über abspaltbare Schwefelverbindungen und ihre Bedeutung bei der Gemüsekonservierung berichten W. Diemair und J. Koch[3]). Die Verfasser stellen nach W. Denis[4]) den Gesamtschwefel und nach W. Diemair und J. Koch[5]) den „leicht abspaltbaren" flüchtigen Schwefel durch Destillation mit 0,1 n- oder 0,01 n-Natronlauge fest. Auf diese Weise untersuchen die Verfasser zahlreiche Konserven sowohl in Weißblechdosen als auch in Gläsern. Sie verfolgen den Herstellungsgang dieser Konserven und kommen dabei zur Überzeugung, daß der Blanchierprozeß eine Auflockerung des Schwefels bedingt, während durch den Kupfersulfatzusatz beim Grünen von einigen Gemüsen im Gegensatz dazu eine hemmende Wirkung auf die Schwefelabspaltung erfolgt. Die bei der Sterilisation freigelegten Schwefelverbindungen lagern sich an den Dosenwänden ab und färben diese schwach violett bis braunschwarz.

Mit den ermittelten Werten für Gesamtschwefel ergänzen die Verfasser die wenigen diesbezüglich in der Literatur auffindbaren Angaben.

Eine Bestimmung des Gehaltes an Trockensubstanzen in der Zwiebel mittels Refraktometers empfiehlt D. P. Birjukow[6]). Statt der üblichen Trocknung im Trockenschrank bei 98° untersucht der Verfasser die sehr fein zerriebenen Zwiebeln refraktometrisch. Die Analysenunterschiede betragen 0,96—1,1%. Das empfohlene Verfahren bedingt eine bedeutende Verkürzung der Analysendauer. Außerdem kann keine Zersetzung der Zwiebelsubstanz durch die Wärmeeinwirkung eintreten.

Über den Brechungsindex von Tomatenkonserven berichtet A. Piegai[7]). Der Verfasser findet bei der Ermittlung des Extraktgehaltes von Tomatenkonserven mittels Refraktometers Werte, die höher liegen als die durch Trocknung erhaltenen. Der Verfasser zieht die refraktometrische Untersuchung der gewichtsanalytischen vor.

---

[1]) Vgl. diese Ztschrft. **59**, 36, 203 (1920). — [2]) Journ. f. Landwirtsch. **87**, 103 (1939); durch Chem. Zentrbl. **111**, I, 1922 (1940). — [3]) Ztschrft. f. Unters. d. Lebensm. **80**, 305 (1940). — [4]) Vgl. diese Ztschrft. **116**, 392 (1939). — [5]) Diese Ztschrft. **119**, 94 (1940). — [6]) Konserven-, Obst- und Gemüseindustrie (russ.) **10**, 33 (1939); durch Chem. Zentrbl. **110**, II, 3759 (1939). — [7]) Ind. ital. Conserve **14**, 51 (1939); durch Chem. Zentrbl. **110**, II, 3897 (1939).

Zur Vereinheitlichung der Untersuchungsmethoden für Tomatenkonserven gibt F. Emanuele[1]) Richtlinien. Die Untersuchung soll sich erstrecken auf Refraktion, natürlich vorhandene Chloride und zugesetztes Natriumchlorid, reduzierenden Zucker, Gesamtsäure und flüchtige Säure, mineralische Verunreinigungen und Eindickungsgrad.

Eine Schnellmethode für Chloride in Tomatenerzeugnissen gibt L. M. Beacham[2]) an. Danach werden 5 *g* Material mit 80%igem Alkohol behandelt. Nach Zusatz von 1 *ccm* konz. Salpetersäure und 25 *ccm* 0,1 n-Silbernitratlösung wird mit 80%igem Alkohol auf 100 *ccm* aufgefüllt. Man zentrifugiert 5 Min. lang bei 1800 Umdrehungen je Minute und titriert 5 *ccm* der klaren Lösung nach Volhard. Der Verfasser erhielt dieselben Ergebnisse wie nach der amtlichen Methode.

Eine objektive Methode zur Messung der Sandigkeit in eingemachten Birnen hat L. M. Beacham[3]) eingeführt. Der Verfasser bestimmt die Steinzellenmenge, die durch ein 30 Maschen-Sieb mit einem Maschen-Durchmesser von etwa 0,05 cm zurückgehalten wird.

Über die p_H-Werte verschiedener Lebensmittel, insbesondere von Früchten, Gemüsen und Erzeugnissen daraus, berichtet W. Friese[4]). Der Verfasser bringt in verschiedenen, alphabetisch geordneten Gruppen die p_H-Werte einer Anzahl unserer gebräuchlichsten Lebensmittel. Bei einzelnen Früchten, z. B. bei Tomaten und Kornelkirschen, stellt der Verfasser einen Abfall des p_H-Wertes nach dem sauren Gebiet bei fortschreitender Reife fest, während er umgekehrt bei Stachelbeeren und Apfelsinen ein Ansteigen der p_H-Werte im Verlauf der Fruchtreife bemerkt. Bei einem künstlichen Citronenmark konnte aus dem abnorm niedrigen p_H-Wert schon auf seine Herstellungsweise geschlossen werden. Hanna Schmidt.

Untersuchung von Kaffee, Tee, Kakao und Schokolade. Mit der Bestimmung des Kaffees in Kaffeemischungen und Ersatzmitteln mit Hilfe der Methode von J. Tillmans und G. Hollatz[5]) befaßt sich J. Deshusses[6]). Der Verfasser weist auf die Schwierigkeit der Kaffeebestimmung in Mischungen und Ersatzmitteln hin, da die einzige, für Kaffee spezifische Verbindung, nämlich das Coffein, in sehr verschieden großen Mengen im Kaffee vorkommt. J. Tillmans und G. Hollatz berechnen den Gehalt an Kaffee aus zwei gegebenen Werten: Dem Extrakt und der Choraminzahl. Der Verfasser bestimmt den Extrakt sowohl durch Wägung nach J. Tillmans und G. Hollatz als auch indirekt durch Berechnung nach J. Pritzker und R. Jungkunz[7]) und

[1]) VI Congr. int. techn. chim. Ind. agric. Budapest. C. R. **1**, 82 (1939); durch Chem. Zentrbl. **111**, I, 1440 (1940). — [2]) Journ. Ass. Off. Agr. Chem. **22**, 765 (1939); durch Chem. Zentrbl. **111**, I, 1439 (1940). — [3]) Journ. Ass. Off. Agr. Chem. **22**, 766 (1939); durch Chem. Zentrbl. **111**, I, 1440 (1940). — [4]) Ztschrft. f. Unters. d. Lebensm. **81**, 501 (1941). — [5]) Ztschrft. f. Unters. d. Lebensm. **57**, 489, 512 (1929); vgl. diese Ztschrft **81**, 255 (1930). — [6]) Mitt. Lebensmitteluntersuch. u. Hyg. **32**, 91 (1941). — [7]) Ztschrft. f. Unters. d. Nahrungs- u. Genußm. **41**, 145, 150 (1921); vgl. diese Ztschrft. **65**, 380 (1924/25).

kommt zu befriedigenden Übereinstimmungen. Ebenso vergleicht er die Originalmethode mit der im Schweizer Lebensmittelbuch[1]) angegebenen Form der Ausführung. Die bei beiden Arbeitsweisen erhaltenen Werte stimmen ebenfalls gut überein.

Die qualitativen Vorprüfungen von J. Tillmans und G. Hollatz werden einer Nachprüfung unterzogen; dabei wird auf die Notwendigkeit einer mikroskopischen Untersuchung hingewiesen.

An Hand von Analysen wird die Brauchbarkeit bzw. die Grenze der Anwendungsmöglichkeit der Methode gezeigt.

Die Bestimmung der Rohfaser in Kaffee-Ersatz- und Kaffee-Zusatzstoffen nach dem Weender Verfahren[2]) und nach der Methode von K. Scharrer und K. Kürschner[3]) machten sich H. Thaler, H. Beitter und Th. v. Spiess[4]) zur Aufgabe. Sie stellten bei ihren Versuchen fest, daß die in den für Kaffee-Ersatz- und Kaffee-Zusatzstoffe verwendeten Rohmaterialien enthaltenen Kohlenhydrate sich unter Einwirkung der Hitze in braune bis schwarze Röstprodukte verwandeln, die nach dem Weender Verfahren als Rohfaser mit erfaßt werden. Sie empfehlen daher die Anwendung der Methode von K. Scharrer und K. Kürschner, bei der ein Gemisch von 70%iger Essigsäure, Trichloressigsäure und konz. Salpetersäure zum Aufschließen des Materials verwendet wird. Durch vergleichende Analysen, die sie in Beziehung zum ungerösteten Ausgangsmaterial setzen, stellen die Verfasser fest, daß nach der letzteren Methode im Gegensatz zum Weender Verfahren, das besonders bei stark geröstetem Material abnorm hohe Werte ergibt, zwar etwas niedrigere Werte als die errechneten, aber unbedingt zuverlässigere als nach dem Weender Verfahren erhalten werden.

Zur Bestimmung der Rohfaser nach K. Scharrer[5]) liefert H. Thaler[6]) einen Beitrag. Der Verfasser hat eine Anzahl von Lebensmitteln mit Hilfe dieser Methode auf ihren Gehalt an Rohfaser untersucht. Er kocht nach K. Scharrer 1 *g* der Untersuchungssubstanz mit 25 *ccm* eines Gemisches aus 75 *ccm* 70%iger Essigsäure, 5 *ccm* konz. Salpetersäure und 2 *g* Trichloressigsäure ½ Stde. am Rückflußkühler und filtriert siedend heiß bei nur leichtem Saugen durch einen Jenaer Glasfiltertiegel (G 3). Er wäscht dann mit heißem Wasser gründlich nach, füllt darauf den Tiegel 2—3mal mit 95%igem Alkohol und saugt schließlich nach Zugabe von Äther scharf ab. Der Tiegel wird bei 100—110° C getrocknet. Die Rohfaser wird nach der Wägung in einem Porzellanschälchen gesammelt und verascht. Den für die Asche erhaltenen Wert zieht man vom Gewicht des Rückstandes ab. Der auf diese Weise erhaltene Rohfasergehalt stellt keinen absoluten Wert dar, sondern hat die Be-

[1]) Schweizerisches Lebensmittelbuch, 4. Aufl., S. 228 (1937). — [2]) Vgl. diese Ztschrft. **101**, 456 (1935). — [3]) Biedermanns Zentrbl. f. Agric.-Chem., Abt. B. Tierernährung **3**, 302 (1931); vgl. diese Ztschrft. **105**, 142 (1936). — [4]) Ztschrft. f. Unters. d. Lebensm. **78**, 387 (1939). — [5]) K. Scharrer und K. Kürschner, a. a. O. — [6]) Vorratspflege u. Lebensmittelforsch. **2**, 521 (1940).

deutung einer Kennzahl. Eine Fehlergrenze von 0,3% kann ohne Schwierigkeiten eingehalten werden.

Eine Schnellbestimmung von Coffein im Tee ist von Robert Fischer[1]) ausgearbeitet worden. Man erhitzt 2 *g* Teepulver mit 10 *ccm* Wasser 5 Min. im Wasserbad. Nach Zusatz von 5 *ccm* 10%igem Ammoniak und 80 *g* Chloroform wird zur Emulsion geschüttelt. Nach ½ Stde. zerstört man die Emulsion mit 9—12 *g* trocknem Natriumsulfat und filtriert durch Watte. Das Filtrat wird nacheinander mit ½—1 *g* Natriumsulfat und in drei Anteilen mit 0,5—0,6 *g* Kohle versetzt. Nach ½ Stde. filtriert man durch Asbest oder eine Sinterplatte. Der Abdampfrückstand von 40 *ccm* des Filtrats wird mit 2—3 *ccm* Alkohol versetzt, der Alkohol wieder verdampft und der Rückstand nach dem Trocknen gewogen.

Zur Bestimmung des Kakaoschalengehaltes in Kakaopulver empfiehlt A. Müller[2]) eine neue Arbeitsweise. Es soll danach so verfahren werden, daß die nichtverholzten Gewebselemente vor der Rohfaserbestimmung möglichst weitgehend in Lösung gebracht werden. Dies geschieht durch 4maliges sorgfältiges Verrühren von 3 *g* Kakaopulver in einem 50 *ccm*-Zentrifugierglas mit je 40 *ccm* Kupferoxydammoniaklösung (200 *ccm* 25%ige Ammoniaklösung mit 2 *g* Kupferhydroxyd ½ Stde. schütteln, darauf zentrifugieren) und anschließendes Zentrifugieren und Abhebern. Danach wird noch 7mal mit 0,5%iger Ammoniaklösung, 1mal mit 2%iger Schwefelsäure und etwa 4mal, bis zur völligen Neutralität, mit destilliertem Wasser ausgewaschen, indem man jedesmal mit je 40 *ccm* der verschiedenen Waschmittel verrührt, 4 Min. zentrifugiert und abhebert. Darauf bestimmt der Verfasser die Rohfaser nach dem als bekannt vorausgesetzten Verfahren von K. Kürschner und A. Hanak[3]), doch überträgt er abweichend davon den Rückstand mit 110 *ccm* des vorgeschriebenen Säuregemisches in einen 250 *ccm*-Acetylierungskolben und erhält 20 Min. im Sieden. Der Verfasser gibt noch die mannigfaltigen Ergebnisse an, die er bei der Untersuchung der verschiedensten Kakaopulver bzw. mit Kakaoschalen vermischten Kakaopulver erzielt hat, und zeigt, daß er mit Hilfe dieser Methode Schalengehalte nachweisen kann, die 2—3% übersteigen.

Versuche über die Bestimmung der wasserlöslichen Gerbstoffe im Kakao nach dem Cinchoninverfahren stellte K. Kappeller[4]) an. Der Verfasser kommt nach sehr eingehenden Untersuchungen zu der Feststellung, daß das von J. A. Mc Donald[5]) angegebene und vom Verfasser selbst weiter ausgebaute Cinchoninverfahren bei der Gerbstoffbestimmung in wäßrigen Kakaoauszügen unsichere Werte ergibt. Bei Milch- und Nußschokoladen erkannte er die nach dieser Methode erhaltenen Werte für ganz unrichtig. Den Grund dafür findet er in der

[1]) Scientia pharmac. **6**, 102 (1939); durch Chem. Zentrbl. **110**, II, 1989 (1939). — [2]) Ztschrft. f. Unters. d. Lebensm. **78**, 150 (1939). — [3]) Ztschrft. f. Unters. d. Lebensm. **59**, 484 (1930); vgl. diese Ztschrft. **83**, 392 (1931). — [4]) Ztschrft. f. Unters. d. Lebensm. **78**, 393 (1939). — [5]) Annual Rep. Cacao Res. **6**, 44 (1937); durch Chem. Zentrbl. **108**, II, 3253 (1937).

Tatsache, daß beim Ausziehen mit Wasser auch ein Nichtgerbstoff gelöst wird, der durch Cinchonin fällbar ist.

Zur Bestimmung des Fettes in Kakao liefert E. C. Humphries[1]) einen Beitrag. Der Verfasser findet nach 20stündiger Extraktion mit Petroläther noch Reste an Fett, etwa 1,60—2,73%, die er durch Behandlung mit Magnesiumoxyd und Chloroform gewinnt. E. C. Humphries[2]) gibt außerdem eine neue Methode zur Bestimmung der gesamten Alkaloide in Kakao an. Der Verfasser mischt 5 *g* Kakaopulver nach der Entfettung durch Petroläther mit 2,5 *g* Magnesiumoxyd und durchfeuchtet das Gemisch mit 10 *ccm* Wasser. Nach ½stündiger Trocknung auf dem Wasserbad wird 20 Stdn. lang im Soxhlet-Apparat mit Chloroform ausgezogen. Der Auszug wird eingedampft und mit 100 *ccm* Petroläther vom Restfett befreit. Der getrocknete Rückstand entspricht den Gesamtalkaloiden. Durch mehrstündiges Ausziehen mit 100 *ccm* Benzol löst man das Coffein und behält als Rückstand das Theobromin. Es wurden folgende Werte gefunden: Gesamtalkaloide 1,73—3,63%, Theobromin 1,05—2,90%, Coffein 0,24—1,05%.

Zur Bestimmung der Fettgehaltsmenge der Rohstoffe und Erzeugnisse der Kakao- und Süßwarenindustrie und zur Gewinnung des Fettes zwecks Untersuchung seiner Beschaffenheit empfiehlt H. Fincke[3]) das Salzsäure-Aufschlußverfahren und die Ätherextraktion. Das Salzsäure-Aufschlußverfahren in der vom Sachverständigenausschuß angenommenen Form ergibt die besten Übereinstimmungen, auch bei Ausführung durch mehrere Untersucher. Da aber das so erhaltene Fett für weitere Untersuchungen meist nicht geeignet ist, muß dafür das Fett mit Äther ausgezogen werden.

Bei der Bestimmung des Wassergehalts von Schokolade durch Destillation mit einem nicht mischbaren Lösungsmittel verfahren C. L. Hinton und A. McM. Taylor[4]) folgendermaßen: Sie destillieren mit Toluol in einem in der Originalabhandlung abgebildeten Apparat. Die erhaltenen Werte weichen, auch bei unzerkleinerter Schokolade, nur um $\pm$ 0,01% voneinander ab. Fehlerquellen ergeben sich aus einer Zersetzung der fettfreien Kakaomasse (unter 0,02%) und aus einer unvollständigen Entziehung des Wassers. Die Verfasser ziehen das Verfahren dem Trockenschrankverfahren vor.

Eine schnelle Methode zur Bestimmung von Saccharose in Schokolade gibt D. B. Sabine[5]) an. Der Verfasser zerreibt 1 *g* Schokolade mit feinem Sand und kocht mit Wasser 5 Min. lang. Das Filtrat wird nach Inversion neutralisiert und auf 500 *ccm* aufgefüllt. 1 *ccm* wird mit einem Kupferreagens aus Natriumcarbonat, Kupfersulfat,

[1]) Annual Rep. Cacao Res. 8, 39 (1939); durch Chem. Zentrbl. 110, II, 3355 (1939). — [2]) Annual Rep. Cacao Res. 8, 36 (1939); durch Chem. Zentrbl. 110, II, 3355 (1939). — [3]) Bull. off. Office int. Cacao Chocolat 9, 267 (1939); durch Chem. Zentrbl. 110, II, 3502 (1939). — [4]) Bull. off. Office int. Cacao Chocolat 9, 189 (1939); durch Chem. Zentrbl. 110, II, 3503 1939). — [5]) Chemist-Analyst 28, 32 (1939); durch Chem. Zentrbl. 110, I, 3503 (1939).

Kaliumjodid, Kaliumoxalat und Weinsäure 15 Min. lang gekocht. Nach Zusatz von 5 *ccm* n-Schwefelsäure wird das freiwerdende Jod mit 0,005 n-Natriumthiosulfatlösung gegen Stärke titriert. Eine Kontrolltitration des Kupferreagenses muß ausgeführt werden.

Über das Vorkommen metallischer Eisenteilchen in Schokoladenerzeugnissen hat Th. Leidig[1]) Untersuchungen angestellt. Der Verfasser weist nach, daß im Verlauf der Fabrikation je nach der Einstellung der Walzwerke mehr oder weniger große Mengen feinster Eisenteilchen in der Schokoladenmasse auftreten. Bei Teilchen, die größer als 0,2 *mm* sind, muß eine sorgfältige mikroskopische Untersuchung entscheiden, aus welchem Teil der Fabrikation sie stammen oder ob man sie vielleicht, z. B. bei Auslandsware, mit böswilliger Absicht zugesetzt hat. Hanna Schmidt.

2. Auf Handel, Industrie und Landwirtschaft bezügliche Methoden.

Von

K. Fresenius.

Seifenanalyse. Über mikrochemische Analyse von gefärbten Flecken und krystallinen Einschlüssen in Seifenriegeln berichten H. K. Alber und C. J. Rodden[2]). *Qualitative mikrochemische Analyse von gefärbten Flecken in Seifenriegeln.* Man zerschneidet die Seife so, daß wenigstens eine Oberfläche der Teilchen frei wird, löst diese dann unter dem binokularen Mikroskop und mit Hilfe des Mikromanipulators von H. K. Alber[3]) mit dünnen Nadeln heraus und sammelt sie. So erhielten die Verfasser weiße, braune, schwarze Teilchen, die dann nach den Methoden der qualitativen Analyse identifiziert, einige auch nach der Methode der organischen Elementaranalyse untersucht wurden. Die weißen Teilchen ließen sich unter dem Mikroskop noch in drei Gruppen teilen; man vereinigte sie aber in diesem Fall und analysierte einen aliquoten Teil, wobei man folgende Zahlen erhielt: Kohlenstoff 10—25%, Wasserstoff 1—10%, Schwefel 10—25%.

Der Schwefel wurde nach dem Verfahren von F. Emich[4]) bestimmt. Den Rest der weißen Teilchen verascht man vorsichtig, wobei etwa 14% Asche zurückbleiben, die man in Salpetersäure löst, und prüft dann auf Natrium (10—25%) und Schwefel (10—25%). Die anderen Prüfungen, die nach F. Emich[5]), A. A. Benedetti-Pichler und W. F. Spikes[6]) sowie nach H. K. Alber[7]) ausgeführt wurden, lieferten negative Ergebnisse, so daß diese weißen Teilchen als reine Seife mit Natriumsulfat als anorganischem Bestandteil zu betrachten sind. — *Die braunen und schwarzen Teilchen* wurden ebenfalls untersucht; man konnte bei

[1]) Ztschrft. f. Unters. d. Lebensm. **82**, 343 (1941). — [2]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **10**, 47 (1938). — [3]) Mikrochemie **14**, 219 (1933/34); vgl. diese Ztschrft. **99**, 319 (1934). — [4]) Lehrbuch der Mikrochemie, 2. Aufl. (1926) und Microchemical Laboratory Manual (1932). — [5]) a. a. O. — [6]) Introduction to the microtechnique of inorganic qualitative Analysis (1935). — [7]) a. a. O.

der vorsichtigen Behandlung in einer Platinschale mit Salpetersäure und Salzsäure eine schwache Einwirkung auf die schwarzen Teilchen beobachten. Beim Veraschen bei 600° C blieben etwa 55% Asche, die farbige Zonenbildung (innen dunkelrot, weiter außen hellrot und ganz außen einen weißen Ring von Oxyden und Sulfaten) zeigte. Ein wäßriger Auszug enthielt hauptsächlich Natriumsulfat; der Rückstand war nur teilweise in Salpetersäure löslich. Eine Behandlung mit Salzsäure löste alles mit Ausnahme weniger gefärbter Flecke, die durch Schmelzen mit Borax und Behandeln dieser Schmelze mit verdünnter Salzsäure in Lösung gebracht wurden. Die kleinsten Spuren von Elementen der Schwefelammoniumgruppe wurden nachgewiesen, indem man $^1/_{10}$ der sauren Restlösung (etwa 1 *cmm*) an der Spitze eines Baumwollfadens eintrocknen ließ, den Faden dann 3—4mal durch 1 Tröpfchen Schwefelammoniumlösung durchzog und so Elemente der Gruppen II und III nachwies. Den Rest des Niederschlags auf der Spitze des Baumwollefadens löste man dann mit einem Tröpfchen Königswasser und vereinigte diese Lösung mit der ursprünglichen Probe. Diese saure Lösung wurde dann nach Benedetti-Pichler und Spikes (a. a. O.) untersucht, wobei eine quantitative Schätzung der Bestandteile bis auf 5% Genauigkeit erreicht werden kann. Die Verfasser wendeten hier dünne Capillaren von 0.5 *mm* Durchmesser an und konnten so 5, 3, 1, 0,5 und 0,1 γ noch feststellen und mit bekannten Mengen der gleichen Elemente vergleichen. Sie führten dann Vergleichsnachweise aus unter Verwendung von Farbreaktionen (Tüpfeltechnik) nach F. Feigl[1]). Ist die Abwesenheit gewisser Elemente anzunehmen, so kürzt man die Methode ab; z. B. kann man beim Ausbleiben der gelben oder orangefarbigen Niederschläge der Sulfide die entsprechenden Prüfungen auf Arsen und Antimon weglassen. Eine noch schärfere Mikrotechnik hat A. A. Benedetti-Pichler[2]) für 1 γ fester Substanz und 0,01 *cmm* Reagensanteile beschrieben, die mit Hilfe eines Mikromanipulators[3]) gemessen und gehandhabt werden müssen. Eine besondere Analyse zeigte, daß in den braunen Teilchen mehr Seife (Kohlenstoff 10—25%, Natrium 10—25%, Sulfat 1—10%, Chrom bzw. Eisen 10—25%) als in den schwarzen Teilchen vorhanden war. Die braunen Teilchen bestanden hauptsächlich aus Seife, die mit Eisen gefärbt war, die schwarzen enthielten sehr wenig Seife, hauptsächlich Eisen mit 5—10% Chrom, 5% Kobalt, 1—5% Blei und Zinn und kleine Mengen Natriumsulfat von anhängender Seife. Die Quelle dieser Verunreinigungen konnten die Verfasser durch die analytischen Ergebnisse ermitteln und weitere solche Störungen durch den Erzeugungsprozeß ausschalten.

Mikrochemische Analyse von krystallinen Einschlüssen in Seifenriegeln. Diese Einschlüsse haben die Form von Dendriten und scheinen das Ergebnis von Ausblühungen zu sein. Sie sind nur

[1]) Qualitative Analyse mit Hilfe von Tüpfelreaktionen. 2. Aufl. (1935). — [2]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition 9, 483 (1937). — [3]) R. Chambers, M. J. Kopac und C. G. Grand, Ind. Eng. Chem. Analytical Edition 9, 143 (1937).

schwierig zu gewinnen, da sie in die Seife eingeschlossen sind. Man sammelte mit Hilfe einer lanzenförmigen Nadel in 6stündiger Arbeit das Material für eine vorläufige qualitative Analyse. Ebenso sammelte man auch Seifenmuster aus der Umgebung dieser Krystalle ohne Krystalle. Die beiden Muster wurden mit Schwefelsäure in Makroplatintiegeln verascht. Da die Rückstandsbestimmung zeigte, daß irgendein anorganisches Material den Mehrheitsanteil der Krystalle ausmachte, so wurde eine qualitative Aschenanalyse ausgeführt nach der Methode von A. A. Benedetti-Pichler und W. F. Spikes (a. a. O.). Die Ergebnisse zeigten, daß die Zusammensetzung der reinen Seife mit Krystallen und von Seife ohne irgendwelche Krystalle als übereinstimmend befunden wurde. Zur quantitativen Analyse der Bestandteile wurden die Krystalle alle von der Oberfläche der Seifenriegel entnommen, wo während des Ausblühens das die Krystalle bedeckende Seifenhäutchen aufgerissen war; so sammelte man aus 140 Seifenriegeln 1,376 *mg* von Seife möglichst freie Krystalle, wozu man 60 Stdn. brauchte. Die Ergebnisse zeigten, daß die Krystalle Zinnseife enthielten. Wegen der Unlöslichkeit von Zinnseife in kaltem Wasser wurden eine Wasserbestimmung (H_2O, bei 105° C weggehend), eine Analyse der wasserlöslichen Produkte, eine Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung und auch eine Zinnbestimmung im wasserunlöslichen Material durchgeführt. Um ein öfteres Umfüllen der Reaktionsgefäße bei so wenig Probegut zu vermeiden, stellten die Verfasser sich aus einem gewöhnlichen Mikroplatinschiffchen[1]) ein besonderes Schiffchen her, dessen Boden 27 feine, mit einer feinen Nadel gestochene Löcher aufwies. Das Schiffchen enthielt auf dem durchlöcherten Boden eine Filterschicht von 0,75 *mm* Platinschwamm nach der Vorschrift von J. Donau[2]) Das Schiffchen faßte etwa 0,15—0,2 *ccm* und hatte die Maße 12 × 5 × 4 *mm*. Zur Filtration wurde das Schiffchen, wie Abb. 33 zeigt, auf die Frittglasfilterscheibe des Filtrierstutzens aufgesetzt. a) Die *Wasserbestimmung* bei 105° C fand in einem Trockenblock nach F. Pregl (a. a. O.) in 20 Min. statt und wurde ausgeführt mit der Kuhlmannschen Mikrowaage unter Beobachtung und Berücksichtigung aller Einflüsse des Wechsels von Temperatur und Barometerdruck. b) Die *Bestimmung des Wasserunlöslichen* fand ebenfalls im Schiffchen auf dem Filtrierstutzenapparat statt, indem man in kleinen Mengen mit insgesamt 2 *ccm* Wasser auswusch, aber jedesmal 30 Sek. lang die Flüssigkeit auf der zu untersuchenden Substanz stehen ließ, ehe man absaugte. Die Lösung wurde

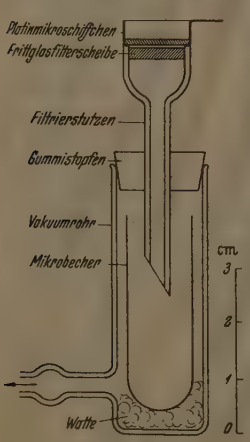


Abb. 33.

[1]) F. Pregl, Die quantitative organische Mikroanalyse, 4. Aufl., bearbeitet von H. Roth (1935). — [2]) Monatsh. f. Chem. 60, 129 (1932); vgl. diese Ztschrft. 96, 354, 355 (1934).

im Mikrobecher gesammelt, der Rückstand auf dem Schiffchen getrocknet und wie oben gewogen. Die geringe Menge des Rückstandes reichte nicht für eine Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung, weshalb eine qualitative Prüfung an deren Stelle trat. Man löste den Rückstand mit einigen Tropfen heißer konz. Schwefelsäure zum Teil und sammelte das Filtrat in einem 5 *ccm*-Platintiegel. Da man durch Augenschein nicht feststellen konnte, ob alles gelöst war, erhitzte man das Schiffchen auf einem Metallblock, um die Schwefelsäure zu verjagen, und wog abermals. Dabei stellte man fest, daß noch ein Rückstand geblieben war, der sich aber in konz. Salzsäure völlig löste. Man dampfte nun diese vereinigten Lösungen durch Erhitzen unter Aufblasen von Luft auf die Oberfläche ein, wobei die Lösung sich braun färbte, mithin organische Substanz enthielt. Nach dem Eindampfen zur Trockne löste man den Rückstand in wenigen Tropfen im Verhältnis 1:5 verdünnter Salzsäure und prüfte durch Einleiten von Schwefelwasserstoff durch eine feine Capillare. Man erhielt so einen positiven Zinn-Nachweis, ohne jedoch eine quantitative Bestimmung ausführen zu können. Andere Metalle der Gruppe II, III oder IV wurden nicht gefunden. Mithin war Zinnseife nachgewiesen. c) *Untersuchung des wasserlöslichen Anteils.* Seine Menge wurde nach der Bestimmung des Wasserunlöslichen aus der Differenz ermittelt. Man brachte den wäßrigen Auszug mittels einer kleinen Capillarpipette aus dem Mikrobecher in ein Platinschiffchen, dampfte dort ein und trocknete bei 110° C. Dabei entstand ein geringer Verlust von 0,228 *mg*, wie durch Differenzwägung ermittelt wurde. Für die Endberechnungen wurde angenommen, daß der verlorene Anteil die Elemente im gleichen Verhältnis enthielt, wie sie in der Analyse festgestellt worden waren. α) Man führte eine Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung wie üblich aus, mußte aber die Ergebnisse während der heißen Sommermonate korrigieren in Anbetracht der hohen Feuchtigkeit und der überaus kleinen Substanzmenge. Vergleichsweise zuverlässige Zahlen erhielt man durch „Blockanalysen" d. h. man analysierte vor und nach dem eigentlichen zu verbrennenden Muster je etwa 1,300 *mg* Salicylsäure und bekam so genaue Korrekturen für Wasser und Kohlendioxyd. Der Rückstand bestand aus Natriumsulfat und Natriumchlorid, wie aus der guten Übereinstimmung des aus den Chlorid- und Sulfatzahlen errechneten Gesamtgewichts mit dem tatsächlichen Rückstand zu ersehen war. β) Der Rückstand im Schiffchen war völlig wasserlöslich. Zur Chloridbestimmung führte man die Lösung in einen gewogenen Mikrobecher für die Filterstäbchenmethode nach F. Emich[1]) über und bestimmte das Chlorid durch Fällung mit Silbernitrat. γ) Zur Sulfatbestimmung sammelte man das Filtrat von der Chlorbestimmung quantitativ in einem Mikroglasbecher, fällte den Silberüberschuß mit Salzsäure, filtrierte das Silberchlorid ab und wusch 3mal mit im Verhältnis 1:100 verdünnter Salzsäure aus. Das klare Filtrat und die Waschwässer sammelte man in einem innen schwarz glasierten Porzellantiegel, wie man sie jetzt immer zu Barium-

[1]) Lehrbuch der Mikrochemie, 2. Aufl. (1926).

oder Schwefelbestimmungen verwenden sollte, zusammen mit dem Porzellanfilterstäbchen von F. Emich (a. a. O.) und E. Schwarz-Bergkampf[1]). Bis dahin betrug die Lösung etwa 10 *ccm*; man behandelte eine kleine Probe mit Schwefelwasserstoff und machte eine Nebenreaktion auf Gruppe III, die ergebnislos verlief, erwärmte die behandelten Flüssigkeitsmengen, um den Schwefelwasserstoff zu entfernen, vereinigte mit dem größeren Teil der Lösung und bestimmte die Schwefelsäure durch Fällen mit Bariumchlorid. Zur Natriumbestimmung wurde das Filtrat von der Sulfatbestimmung in einem Becherglas gesammelt und der Bariumüberschuß mit im Verhältnis 1:5 verdünnter Schwefelsäure entfernt; nach dem Abfiltrieren des Bariumsulfats mittels eines Porzellanfilterstäbchens verdampfte man die Lösung in einem Mikroplatinschiffchen auf dem Wasserbad und bestimmte das Natrium als Natriumsulfat in einer Mikromuffel nach F. Pregl (a. a. O.). Das Natriumsulfat löste sich völlig in Wasser und die Lösung gab keine Reaktion auf Gruppe IV oder andere Elemente der Gruppe V. Die Untersuchung zeigte, daß in den Krystalleinschlüssen der Hauptbestandteil Natriumsulfat im wasserfreien Zustand war, daß ferner der Zinnseifegehalt in den krystallhaltigen Seifen höher ist als in den krystallfreien. Der Chlorgehalt war verhältnismäßig gering. Der Gehalt an Natriumseife wurde aus der organischen Substanz im wasserlöslichen Teil der Krystalle errechnet und nicht als ein Bestandteil der Krystalle betrachtet. Eine quantitative mechanische Trennung der Dendritenkrystalle aus der Seife war nahezu unmöglich. Zusammenfassend wird erwähnt, daß beim Auftreten störender Verunreinigungen andersartiger Teile während des Fabrikationsprozesses mikrochemische Untersuchungsmethoden dringend zu empfehlen sind, da makrotechnische Methoden versagten. Abänderungen der klassischen Methoden sind nur zuzulassen, wenn sie durch außergewöhnlich geringe Substanzmengen gefordert werden. Die Verfasser beschreiben ein neuartiges Mikroplatinschiffchen, das gestattet, sieben einwandfreie quantitative Bestimmungen mit einer einzigen Probe von 1,3 *mg* Gewicht auszuführen. K. Fresenius.

[1]) E. Schwarz-Bergkampf, diese Ztschrft. **69**, 321 (1936).

Seite

Mikrogravimetrische Trennung von Nickel und Uran (Edith Kroupa) 293

Mikronachweis von Europium in Gemischen seltener Erden (G. Beck) 294

Colorimetrischer Nachweis kleiner Mengen Salpetersäure (R. Lantz) 295

III. Chemische Analyse organischer Stoffe.

Literatur (K. Bernhauer) 296

2. Qualitative und quantitative Analyse.

Kohlenhydrate (F. W. Zerban und L. Sattler. G. Steinhoff. R. F. Jackson und J. A. Mathews. N. Bengtsson) . . . 296

Alkohole (H. G. Botset. G. Deniges. F. A. Karnatz und F. C. Whitmore) 298

Ester (Essential Oil Sub-Committee im Analytical Methods Committee. W. E. Shaefer und J. Piccard) . . . 300

Nachweis von Methylchavicol (T. Hasselstrom und B. L. Hampton) 301

Bestimmung von Formaldehyd (O. Heim) 302

IV. Spezielle analytische Methoden.

1. Auf Lebensmittel und Gesundheitspflege bezügliche.

Literatur (R. Strohecker) 303

Über das Unverseifbare in der Lebensmittelchemie (J. Großfeld) [mit 2 Abbildungen] 304

Nachweis von Nickel in Fetten und anderen Lebensmitteln (Th. v. Fellenberg) 305

Fleisch, Fleischextrakt, Wurstwaren (R. Grau. S.W Moissejew, A. P. Georgijewski und A. M. Michailowa. A. Miermeister. R. Grau und A. Miermeister. G. Buogo und Maria Maitilasso. C. Wilhelm. G. Steiner. F. Th. van Voorst. J. Peltzer. J. H. Glynn. G. L. Taylor, G. S. Adair und Muriel E. Adair. G. Kieselbach. H. Diller. A. Miermeister und R. Stäsche) 306

Beurteilung der Verdorbenheit von Fischen und Fischerzeugnissen (G. Buogo und P. Meduri. W. Lintzel und Eva Herring. W. P. Golmow. F. Hillig) 309

Untersuchung von Gemüse und Obst (W. Diemair und W. Fresenius. H. Serger und J. Flater. G. Behr. W. Diemair und J. Koch. D. P. Birjukow. A. Piegai. F. Emanuele. L. M. Beacham. W. Friese) 310

Kaffee, Tee, Kakao, Schokolade (J. Deshusses. H. Thaler, H. Beitter und Th. v. Spiess. H. Thaler. Robert Fischer. A. Müller. K. Kappeller. J. A. Mc Donald. E. C. Humphries. H. Fincke. C. L. Hinton und A. Mc M. Taylor. D. B. Sabine. Th. Leidig) 312

2. Auf Handel, Industrie und Landwirtschaft bezügliche Methoden.

Seifenanalyse (H. K. Alber und C. J. Rodden. A. A. Benedetti-Pichler. R. Chambers, M. J. Kopac und C. G. Grand) [mit 1 Abbildung] 316

Geschlossen am 19. Februar 1943.

Ferner sind folgende Originalabhandlungen eingegangen:

Müller, Horst und **Fricke, R.**, Über die Titration von Blei mit Palmitat (eingel. 18. 1. 43).

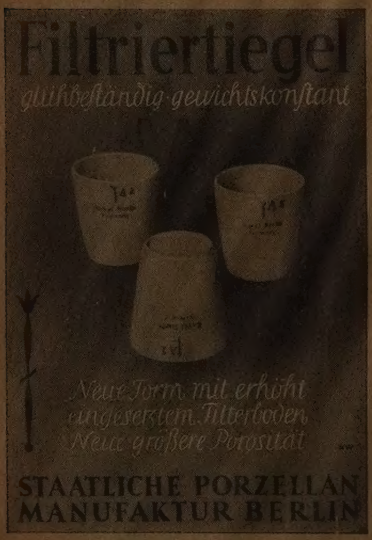
Fricke, R. und **Sammet, R.**, Eine Methode zur volumetrischen Bestimmung von Blei mit Kaliumchromat (eingel. 20. 1. 43).

Kocsis, E. A., Zádor, Gy. und **Kallós, J. F.**, Luminescenz-Titationen I. Über Titrationen von Silber-Ionen und mit Silbernitrat (eingel. 30. 1. 43).

Kocsis, E. A., Zádor, Gy. und **Kallós, J. F.**, Luminescenz-Titrationen II. Titrationen von Haloiden und anderen ähnlich wirkenden Ionen nebeneinander (eingel. 30. 1. 43).

Kraus, R., Luftfreies Kohlendioxyd aus dem Kippschen Apparat für die Stickstoff-Bestimmung nach Dumas (eingel. 4. 2. 43).

Goehring, Margot und **Darge, Ilse**, Bemerkung zu unserer Arbeit „Ein Verfahren zur Bestimmung von Sulfat bei Anwesenheit einiger störender Kationen (eingel. 15. 2. 43).



Heraeus

QUARZGLAS GESELLSCHAFT M.B.H. HANAU

Älteste Quarzglasschmelze Deutschlands

ROTOSIL

das undurchsichtige Quarzglas für die Industrie

Säurefest, hitze- u. temperaturwechselbeständig, vollkommen poren- und blasenfreie Innenschicht, größtmögliche Haltbarkeit

GERÄTE UND ROHRE AUS ROTOSIL

für die chemische und elektrotechnische Industrie

Verantwortlich f. d. Textteil: Dr. R. Fresenius, Wiesbaden; f. d. Anzeigenteil: Albert Meyer, Berlin-Steglitz, Kühlebornweg 5. Pl. 3. Druck von Carl Ritter & Co., Wiesbaden. Verlag von J. F. Bergmann, München. Printed in Germany.